# ENCYCLOPÉDIE
# CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

## M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
**H. BECQUEREL**, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
**BOUILLET**, ing. direct. de la maison Christofle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
**BOURGOIN**, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
**CAMUS**, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
**CHASTAING**, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Ec. polytech.
**CUMENGE**, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
**DEBIZE**, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
**DECAUX**, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
**DITTE**, profes. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
**DUCLAUX**, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
**EUVERTE**, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
**DE FORCRAND**, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
**GIRARD**, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
**L. GRUNER**, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, agrégé de l'Université
**HENRIVAUX**, sous-directeur de la manuf. des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
**JOLY**, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
**JUNGFLEISCH**, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
**LEMOINE**, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
**LEIDIÉ**, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
**MARGOTTET**, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
**MARGUERITTE**, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
**MARGUIN**, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
**MEUNIER** (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
**MOUTIER**, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
**ODENT**, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
**PABST**, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
**PÉCHINEY**, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
**POMMIER**, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
**SABATIER**, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
**SCHLAGDENHAUFFEN**, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
**SOREL**, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
**TERQUEM**, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
**VERNEUIL**, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
**VILLIERS**, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
**VIOLLE**, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

## TOME III. — MÉTAUX

5° *cahier* (MÉTAUX TERREUX)

**Glucinium, Zirconium, Thorium, Cérium, Lanthane, Didyme, Samarium, Décipium et Terbium, Yttrium, Holmium, Thulium, Ytterbium, Scandium, Gallium et Indium**

**Par MM. CLEVE, LECOQ DE BOISBAUDRAN et SABATIER**




PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES
49, Quai des Augustins, 49

1884

# ERRATA

Page 8, ligne 5 de bas, Berthelot, lisez Berthemot.

Page 47, ligne 17 de bas, Sjörgren, lisez Sjögren.

Page 109, ligne 3 de bas, $La^2O^3Br$, lisez $La^2O^2Br$.

Page 133, ligne 9 de haut, *anhydre*, lisez BASIQUE.

Page 154, ligne 13 de haut, le second oxyde, lisez l'oxyde.

Page 166, ligne 9 de bas, téléniates, lisez séléniates.

# LE GLUCINIUM

## ET SES COMPOSÉS

PAR

P. T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

---

Equivalent : Gl = 4,5. Poids atomique : Gl = 9.

### § 1. — HISTORIQUE

En 1797, Vauquelin trouva dans l'émeraude de Limoges, qu'on avait jusqu'à cette époque considérée comme composée de silice et d'alumine ou de chaux, un oxyde inconnu. A cause de la saveur sucrée des sels de cet oxyde, les éditeurs des *Annales de chimie* ont assigné à ce corps le nom de *glucine* (dérivé de γλυκύς). Les savants français et anglais ont adopté cette dénomination, et ils ont appelé le métal *glucinium*. D'un autre côté, les auteurs allemands et scandinaves ont préféré le nom de *beryllium*, M. Link ayant, en 1799, proposé pour l'oxyde le nom de *terre de béryl*.

### § 2. — ÉTAT NATUREL

Le glucinium ne paraît pas très répandu dans la nature. On l'a trouvé, toujours en combinaisons oxygénées, dans quelques silicates et dans le chrysobéryl ou cymophane, qui consiste en aluminate de glucine. Les silicates qui renferment de la glucine sont les suivants : l'émeraude, l'euclase, plusieurs variétés de la gadolinite, la phénakite, la leucophane et la mélinophane, l'helvine, l'erdmannite, l'arrhénite, l'alvite et la muromontite. Il entre aussi en petite quantité dans le tantalate américain sipylite. M. Phipson a trouvé de petites quantités de glucine dans des schistes aurifères de la Nouvelle-Écosse, et M. Béchamp dans les eaux sulfurées de l'arrondissement d'Alais.

## § 3. — GLUCINIUM MÉTALLIQUE

*Préparation du glucinium.* — Wöhler est le premier parvenu à isoler, en 1827, le métal en chauffant dans un creuset de platine du chlorure de glucinium avec du potassium. Les savants qui, après lui, ont effectué la réduction se sont servis du sodium. M. Debray (1) place dans un tube de verre deux ou plusieurs nacelles, formées d'une pâte d'alumine et de chaux, contenant du chlorure de glucinium et du sodium métallique. Après avoir rempli le tube d'hydrogène, il chauffe le chlorure, dont les vapeurs sont entraînées par le courant d'hydrogène vers le sodium. L'opération finie, il fond le produit obtenu dans un creuset, sous une couche de chlorure de sodium. M. Reynolds a effectué la réduction dans un creuset de platine, et a ensuite fondu la masse sous une couche de chlorure de sodium. MM. Nilson et Pettersson ont chauffé le mélange de sodium et de chlorure de glucinium dans un cylindre en fer, hermétiquement fermé.

*Propriétés du glucinium.* — Les divers savants qui ont réalisé la réduction du métal l'ont obtenu à un état plus ou moins impur, et en conséquence avec des caractères un peu différents. Le glucinium de Wöhler forme une poudre noire acquérant sous pression un éclat obscur métallique. Le métal de Debray était blanc, de densité 2,1. On a pu le forger et le laminer à froid. Il fondait à une température inférieure au point de fusion de l'argent. Le métal obtenu par MM. Nilson et Pettersson était en cristaux microscopiques de la couleur et de l'éclat de l'acier, ou même en globules de 2 millimètres de diamètre. Ils ont trouvé le poids spécifique égal à 1,64, correction faite pour les impuretés, oxyde de glucinium, etc., montant à 13,06 pour 100.

La chaleur spécifique du métal a été déterminée par M. Reynolds, ainsi que par MM. Nilson et Pettersson. Le premier a trouvé le nombre 0,642, les derniers le nombre très différent 0,4084. Plus tard, M. Humpidge trouva le nombre 0,4453.

Le métal ne s'altère pas à l'air, et il ne s'oxyde que très peu à une température élevée. Il ne brûle pas même lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant d'oxygène pur. Il ne décompose pas l'eau, ni froide, ni bouillante, et, d'après M. Debray, il n'exerce aucune action sur la vapeur d'eau au rouge vif. D'après MM. Nilson et Pettersson, le chlore n'attaque pas le métal à la température ordinaire, mais au rouge le glucinium brûle dans ce gaz. D'après les mêmes savants, le métal ne se combine pas directement avec le soufre.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, ainsi que les alcalis fixes, dissolvent le métal avec dégagement d'hydrogène. D'après M. Debray, l'acide azotique attaque le métal seulement avec difficulté.

(1) H. Humpidge s'est servi tout récemment de la même méthode.

## § 4. — SPECTRE DU GLUCINIUM

D'après M. Thalén, le glucinium est caractérisé par les raies spectrales suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| — | — | — |
| Bleu........ | 4572,0 | 3 |
| Indigo...... | 4488,5 | 3 |

M. Hartley a trouvé les raies suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Remarques. |
|---|---|---|
| — | — | — |
| Ultra-violet.. | 3320,5 | forte, nette. |
| | 3130,2 | très forte, dilatée. |
| | 2649,4 | forte, nette. |
| | 2493,2 | forte, nette. |
| | 2477,7 | forte, nette. |

D'après Soret, la solution de chlorure de glucinium, qui paraît avoir une fluorescence bleuâtre très faible, ne donne aucune bande d'absorption, mais elle affaiblit tout l'ultra-violet, et l'absorption des rayons croît graduellement avec leur réfrangibilité.

## § 5. — CLASSIFICATION

Berzelius attribua depuis 1815 à la glucine la formule $Gl^2O^3$, et la rangea en conséquence à côté de l'alumine. Cette manière de formuler la constitution de cet oxyde a été approuvée et corroborée en 1840 par Schaffgotsch, en 1849 par H. Rose, en 1851 par Ebelmen, en 1854 par Weeren, en 1858 par Ordway, et plus tard, en 1879, par MM. Nilson et Pettersson, qui ont trouvé dans la chaleur spécifique du métal, ainsi que dans les propriétés physiques et chimiques des composés du glucinium, des arguments en faveur de cette formule.

D'un autre côté, Awdéew proposa en 1842 la formule GlO, qui a été adoptée par M. Debray et autres. Une confirmation, en apparence très importante pour cette formule, a été apportée en 1868 par M. Klatzo, qui prétend avoir trouvé que le sulfate de glucinium peut cristalliser isomorphiquement avec les sulfates des oxydes du groupe de la magnésie. Cependant M. Marignac, ainsi que M. Atterberg, n'ont pu confirmer cet isomorphisme. M. Atterberg a aussi prouvé l'inexactitude de l'isomorphisme prétendu des platinocyanures de glucinium et de magnésium, indiqué par M. Toczynski. M. Mendelejeff rangea le glucinium parmi les métaux à oxyde RO, où il paraît occuper une place très naturelle.

La chaleur spécifique du métal, déterminée par M. Reynolds, confirme la formule GlO, mais cette détermination est, d'après MM. Nilson et Pettersson, inexacte, lesdits auteurs ayant trouvé un nombre qui s'accorde avec la formule $Gl^2O^3$. Cependant le métal sur lequel ces savants ont fait les déterminations était pulvérulent et très impur, ce qui les a obligés de corriger le résultat pour tenir compte des impuretés. Au surplus, il paraît fort probable que les éléments à poids atomique faible n'obéissent pas à la loi de Dulong et Petit.

La formule de la glucine, et en conséquence sa place systématique, a ainsi été l'objet de discussions continues, qui sont devenues assez vives après l'apparition du mémoire de MM. Nilson et Pettersson. En faveur de la formule GlO ont plaidé MM. Lothar Meyer, Brauner, Mendelejeff, Ciamician, Hartley, et de l'autre côté, pour la formule $Gl^2O^3$, MM. Nilson et Pettersson, Humpidge. La dernière formule est adoptée dans l'Encyclopédie allemande de Gmelin-Kraut.

Après tout, la formule de la glucine ne paraît pas encore définitivement établie; mais si l'on résume toutes les raisons qu'on a apportées pour l'une et l'autre formule, et surtout la composition chimique des combinaisons du glucinium, il paraît que la formule GlO est dans l'état actuel de nos connaissances la plus vraisemblable.

## § 6. — ÉQUIVALENT DU GLUCINIUM

En 1815, Berzelius trouva par l'analyse du sulfate l'équivalent 4,903, et par des méthodes analogues MM. Awdéew en 1842, Weeren en 1854, et Klatzo en 1868, les nombres 4,71, 4,62 et 4,59. M. Debray trouva en 1855, par l'analyse de l'oxalate double de glucinium et d'ammonium, les nombres 4,61 à 4,71. Les déterminations les plus exactes ont été exécutées en 1880 par MM. Nilson et Pettersson, qui ont trouvé comme moyenne de quatre déterminations le nombre 4,552. La méthode de ces savants consistait dans la calcination du sulfate cristallisé de glucinium et le dosage de l'oxyde restant.

## § 7. — OXYDE DE GLUCINIUM (GlO ou GlO)

*Extraction de la glucine.* — Pour l'extraction de la glucine, on se sert généralement de l'émeraude, qui en contient environ 12 pour 100. La méthode la plus convenable pour l'extraction de l'oxyde est la suivante : on mélange le minéral très bien pulvérisé avec le double de son poids de carbonate de potassium et on fond la masse dans des creusets réfractaires. La masse fondue et bien porphyrisée est traitée par l'acide chlorhydrique; on évapore à siccité et on reprend le résidu par de l'eau acidulée. La solution filtrée est additionnée de sulfate de potassium ou d'ammonium, et on sépare par cristallisation d'alun la majeure partie de l'alumine. Par des cristallisations répétées on obtient vers la fin une solution qui contient seulement une quantité peu notable d'alumine et la presque totalité du glucinium. Par l'addition d'ammoniaque à cette solution, on précipite

l'hydrate de glucinc, assez impur, qu'on dissout dans une solution tiède de carbonate d'ammonium. On filtre, on porte la solution à l'ébullition, et on obtient ainsi un précipité abondant et compact de carbonate de glucinium. Pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite, il faut dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et répéter le traitement décrit. Par la calcination du carbonate on obtient l'oxyde pur.

On a publié encore un nombre considérable de méthodes pour l'extraction de l'oxyde de glucinium. Ainsi M. Berthier, et plus tard M. Debray, recommandent de fondre le minéral avec de la chaux. Le dernier attaque la poudre du verre ainsi obtenu avec de l'acide azotique et évapore jusqu'à l'apparition des vapeurs rutilantes. Ensuite il traite la masse par une solution d'azotate d'ammoniaque qui dissout la chaux. Le résidu est traité par de l'acide azotique, qui ne laisse que la silice après une ébullition de quelques heures. On verse la solution dans un excès de carbonate d'ammoniaque et on laisse le précipité digérer pendant huit jours avec l'excès de cette solution. On traite alors la solution comme il a été dit plus haut.

M. Joy propose de fondre l'émeraude avec de l'oxyde de plomb ou du peroxyde de manganèse.

M. Gibbs décompose le minéral par le fluorure acide de potassium. Le produit de ce traitement cède à l'eau du fluorure double de glucinium et de potassium, mais le sel double d'aluminium reste insoluble. Ensuite on peut précipiter la solution à l'aide de l'ammoniaque ; on obtient ainsi l'hydrate d'oxyde de glucinium. M. Scheffer fait usage d'un mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique. Il chauffe vers la fin au rouge et reprend le résidu par l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique. Il sépare, par l'addition de sulfate d'ammonium, la majeure partie de l'alumine sous forme d'alun.

M. Debray a proposé encore de calciner, dans une cornue réfractaire, un mélange de poudre d'émeraude et de charbon dans un courant de chlore. Les chlorures de silicium et d'alumine sont plus volatils que le chlorure de glucinium, qui se concrète dans le col de la cornue.

Pour la séparation de la glucine de l'alumine, M. Berthier traite les hydrates, en suspension dans l'eau, avec de l'acide sulfureux. On obtient ainsi des sulfites dans la solution, qu'on porte à l'ébullition. Il se précipite de l'alumine et il reste dans la solution de la glucine. La séparation est, d'après M. Debray, assez imparfaite.

D'après M. Debray, on peut aussi traiter la solution neutre du sulfate par le zinc métallique ; il se forme alors des sous-sulfates solubles de zinc et de glucinium, tandis que l'alumine se précipite. Après la séparation de la dernière, on peut précipiter le zinc à l'aide de l'hydrogène sulfuré, après avoir ajouté de l'acétate de sodium.

*Propriétés de l'oxyde de glucinium anhydre.* — L'oxyde de glucinium est une poudre légère et blanche, insoluble dans l'eau et fortement adhérente à la langue. Il est infusible, mais il se volatilise, d'après M. Caron, au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Calciné avec du carbonate de sodium, il ne dégage pas d'acide carbonique (Atterberg). Il est assez facilement soluble dans les acides

et donne des sels de glucinium. Calciné avec du sel ammoniac, l'oxyde se volatilise, parce qu'il s'est formé du chlorure de glucinium.

Le poids spécifique est, d'après des déterminations de divers savants, égal à 3,016, ou, suivant H. Rose, après une calcination très forte, 3,021 à 3,027. La chaleur spécifique est, d'après MM. Nilson et Pettersson, 0,2471. L'oxyde est diamagnétique, d'après M. Angström.

La chaleur de neutralisation de la glucine est, d'après M. Thomsen, pour l'acide sulfurique, 8,048 cal., et, pour l'acide chlorhydrique, 6,822 cal.

*Glucine cristallisée.* — Par la calcination à une très haute température d'un mélange de silicate de glucinium et de carbonate potassique, M. Ebelmen a obtenu des cristaux hexagonaux, plus durs que le quartz et l'émeraude, de poids spécifique 3,02 à 3,06. Ces cristaux sont insolubles dans les acides, à l'exception de l'acide sulfurique concentré. Ce qui est le plus remarquable, c'est que les cristaux ont la même forme que les cristaux de l'alumine et de l'oxyde de zinc. M. Debray prépare l'oxyde cristallisé par calcination du carbonate ammoniacal de glucinium ou du sulfate en présence du sulfate potassique.

*Hydrates de la glucine.* — Il paraît en exister deux, l'un gélatineux et l'autre pulvérulent. L'hydrate gélatineux se précipite par l'addition d'ammoniaque à la solution d'un sel de glucinium. Il est blanc, a l'apparence de l'hydrate d'alumine, entraîne comme lui les matières organiques. Il est facilement soluble dans les acides, dans une solution de carbonate d'ammoniaque, dans la potasse et la soude caustiques, mais non pas dans l'ammoniaque. Cet hydrate attire l'acide carbonique de l'air. Sa composition ne paraît pas constante, d'après les recherches de M. Bemmelen.

L'hydrate pulvérulent se sépare comme une poudre blanche et fine, si l'on porte à l'ébullition la solution étendue d'oxyde de glucinium dans la potasse.

Cet hydrate pulvérulent, qui a la composition $GlO,HO = GlO^2H^2$, ne fixe pas les substances organiques. D'après M. Gmelin, il ne se dissout ni dans la potasse ni dans le carbonate d'ammonium. Chauffé à la température de 200 degrés, il perd de l'eau.

## § 8. — SULFURE DE GLUCINIUM

D'après Wöhler, le glucinium métallique brûle lorsqu'on le chauffe avec du soufre; mais, d'après MM. Debray, Nilson et Pettersson, le métal n'est pas attaqué par des vapeurs de soufre.

On n'obtient pas, d'après Wöhler, le sulfure par la calcination du sulfate dans un courant d'hydrogène.

M. Fremy n'a pas pu obtenir de sulfure par la calcination de l'oxyde dans des vapeurs de sulfure de carbone.

## § 9. — CHLORURE DE GLUCINIUM

SEL ANHYDRE ($GlCl$ ou $GlCl^2$). — *Mode de formation.* — On l'obtient par l'action du chlore sec sur un mélange d'oxyde et de charbon. On façonne des boulettes de charbon et de glucine avec de l'huile et on les calcine dans un creuset fermé. Puis on les chauffe dans un tube de verre ou de porcelaine, qu'on fait traverser par un courant de chlore bien sec. Le chlorure formé se volatilise et se concrète dans les parties les moins chauffées du tube. On peut aussi, d'après Debray, obtenir le chlorure par l'action du chlore sur un mélange de charbon et d'émeraude.

*Propriétés.* — Le chlorure est une masse blanche, composée de cristaux soyeux, qui fond, au rouge sombre, en une liqueur brune et se volatilise à une température plus élevée. Il est cependant moins volatil que le chlorure d'aluminium. A l'air, il fume et se décompose en partie par l'humidité. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. Fondu, il ne conduit pas l'électricité.

*Sel hydraté.* — La solution du sel anhydre dans l'eau ou de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique dépose par l'évaporation, sur l'acide sulfurique, des cristaux incolores et tabulaires, $GlCl + 4HO$ ou $GlCl^2 + 4H^2O$. Chauffé, le sel dégage de l'acide chlorhydrique et, par la calcination, on obtient de la glucine. Il est déliquescent à l'air et se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool.

*Chlorure de glucinium avec de l'éther.* — Atterberg a obtenu, par l'action de l'éther anhydre sur le chlorure anhydre, des prismes à six pans fusibles déjà au-dessous du point de l'ébullition de l'éther. Calciné, le composé dégage des vapeurs inflammables et donne un résidu de glucine. La composition correspond à la formule $GlCl + 2C^4H^5O$ ou $GlCl^2,2(C^2H^5)^2O$.

## § 10. — CHLORURES DOUBLES DE GLUCINIUM

*Chloromercurate de glucinium* ($2GlCl,3HgCl,6(?)HO$ ou $2GlCl^2,3HgCl^2,6(?)H^2O$). — Il cristallise d'une solution sirupeuse en tables rhombiques et volumineuses bien formées. Le sel est fort déliquescent (Atterberg).

*Chloroaurate de glucinium.* — D'après Atterberg, on obtient, par l'évaporation des sels simples, en proportions correspondant à la formule ($AuCl^3,2GlCl$ ou $AuCl^3,GlCl^2$), de grands cristaux tétragonaux. La solution de ce sel dans l'eau pure dépose un autre chloroaurate contenant probablement : $AuCl^3,GlCl$ ou $2AuCl^3GlCl^2$.

*Chloroplatinate de glucinium* ($GlCl,PtCl^2,8HO$ ou $GlCl^2PtCl^4,8H^2O$). — Il cristallise d'une solution concentrée en octaèdres à base carrée, dont les angles

sont d'environ 115 degrés sur les arêtes culminantes et 99 degrés sur les arêtes des bases. Le sel perd 4 HO à 100 degrés. Il est inaltérable à l'air sec, déliquescent dans l'air humide. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther (Thomsen, Marignac, Welkow).

*Chloroplatinite de glucinium* (GlCl,PtCl,5 HO ou $GlCl^2PtCl^2,5H^2O$). — Il forme des rhomboèdres couleur de rubis, très déliquescents dans l'air humide, inaltérables à l'air sec (Nilson).

*Chloropalladate de glucinium* (GlCl,$PdCl^2$,8 HO ou $GlCl^2PdCl^4,8H^2O$). — Il forme des tables tétragonales, couleur brun foncé. Il perd toute son eau à 130 degrés (Welkow).

*Chloropalladite de glucinium* (GlCl,PdCl,6 HO ou $GlCl^2PdCl^2,6H^2O$). — Tables d'un brun foncé, très hygroscopiques, qui perdent de l'eau à l'air sec (Welkow).

*Chlorostannate de glucinium* (GlCl,$SnCl^2$,8 HO ou $GlCl^2,SnCl^4,8H^2O$). — Pyramides rhombiques, mal développées et déliquescentes (Atterberg).

## § 11. — OXYCHLORURES DE GLUCINIUM

Le glucinium donne des oxychlorures en partie solubles, en partie insolubles. Ils sont tous peu stables et en conséquence leur composition n'est pas bien établie. M. Atterberg a trouvé qu'une solution de chlorure dissout du carbonate de glucinium, mais que la solubilité croît avec la concentration de la solution. L'oxychlorure formé avec une solution au maximum de concentration paraît correspondre à la proportion GlCl,3 GlO ou $Gl^4O^3Cl^2$. Si l'on étend la solution avec de l'eau et que l'on porte à l'ébullition, il se dépose un oxychlorure amorphe et insoluble, GlCl,12 GlO,22 HO ou $Gl^{13}Cl^2(OH)^{24},10H^2O$. Dans la solution, reste un autre oxychlorure contenant : GlCl,GlO,HO ou GlCl,OH.

## § 12. — BROMURE DE GLUCINIUM

Le métal brûle, d'après Wöhler, dans la vapeur de brome et donne ainsi des aiguilles allongées et volatiles de bromure anhydre. Le bromure hydraté a été obtenu par M. Berthelot en cristaux, mais M. Atterberg n'a pas pu obtenir de sel cristallisé par la voie humide. D'après Balard, le chlore attaque très peu la glucine en suspension dans l'eau.

## § 13. — IODURE DE GLUCINIUM

D'après M. Debray, le glucinium métallique se combine avec l'iode au rouge

sombre et sans élévation de la température. Le produit est moins volatil que le chlorure. Chauffé en présence de l'oxygène, l'iodure se décompose facilement. Il se forme de l'iode libre et de la glucine. D'après Wöhler, l'iodure est très volatil.

## § 14. — FLUORURE DE GLUCINIUM

La solution de la glucine dans l'acide fluorhydrique donne, d'après Berzelius, par l'évaporation à douce chaleur, une masse gommeuse, transparente, qui devient opaque à 100 degrés. Chauffé davantage, le produit se boursoufle comme l'alun et perd, par la calcination, de l'acide fluorhydrique. Le sel, calciné après dessiccation, est entièrement soluble dans l'eau. On obtient dans la solution avec l'ammoniaque, des précipités d'oxyfluorures.

## § 15. — FLUORURES DOUBLES

Le fluorure de glucinium donne des combinaisons cristallisées avec les fluorures de métaux électropositifs.

*Fluorures doubles de potassium et de glucinium.* — Il en existe deux :

1° GlFl,KFl ou $GlFl^2,2KFl$. — Il a été obtenu par MM. Awdéew, Marignac et Gibbs en cristaux solubles dans 50 parties d'eau à 20 degrés et dans 19 parties d'eau bouillante.

Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 120°,34', \quad p : e^2 = 121°,0' \quad \text{(Marignac).}$$
$$\text{Formes : } m,\ b^{1/2},\ b^1,\ p,\ e^2.$$

2° 2GlFl,KFl ou $GlFl^2,KFl$. — Il a été obtenu par M. Marignac par l'évaporation des solutions des sels simples contenant un excès de fluorure de glucinium. Le sel forme des croûtes dures qui entrent en fusion au rouge et donnent par cristallisation le sel 1.

*Fluorures doubles de sodium et de glucinium.* — Il en existe aussi deux, à savoir :

1° GlFl,NaFl ou $GlFl^2,2NaFl$. — Ce sel forme, d'après Marignac, de petits cristaux durs et brillants qui, par la chaleur, fondent en une masse vitreuse. Il est dimorphe.

*Première forme :* Système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 101°,0'. \quad a^1 : a^1 = 131°,44' \quad \text{(Marignac).}$$
$$\text{Formes observées : } m,\ h^1,\ a^1,\ a^2.$$

*Seconde forme :* Système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 111^\circ,16' ; \ e^1 : e^1 = 91^\circ,16' ; \ d^{1/2} : d^{1/2} = 125^\circ,20' \quad \text{(Marignac).}$$

Formes habituelles : $p$, $m$, $d^{1/2}$, $e^1$, $b^{1/2}$, $a^1$.

2° 2GlF,NaFl ou $GlFl^2$,NaFl. — Il ne cristallise pas.

*Fluorure double d'ammonium et de glucinium* (GlFl,$AzH^4Fl$ ou $GlFl^2$, 2 $AzH^4Fl$). — Il forme des cristaux brillants, isomorphes avec le sel de potassium. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 120^\circ,44' ; \ p : e^2 = 124^\circ,10' \quad \text{(Marignac).}$$

Formes : $m$, $b^{1/2}$, $p$, $g^1$, $e^2$, $e^1$.

*Fluosilicate de glucinium.* — Il forme, d'après Berzelius, des cristaux solubles, mais MM. Marignac et Atterberg n'ont pu obtenir qu'un sirop incristallisable, dégageant des vapeurs de fluorure silicique.

## § 16. — SÉLÉNIURE DE GLUCINIUM

Le sélénium et le glucinium métallique se combinent avec incandescence et donnent une masse grisâtre et cristalline, qui est peu soluble dans l'eau (Wöhler). Les sels de glucinium donnent avec le sélenhydrate d'ammonium un précipité rouge (Berzelius).

## § 17. — PHOSPHURE DE GLUCINIUM

Le glucinium métallique, chauffé dans des vapeurs de phosphore, brûle avec éclat et donne une poudre grise, qui dégage avec l'eau de l'hydrogène phosphoré.

## § 18. — CYANURE DE GLUCINIUM

Il n'existe pas à l'état isolé. Les solutions de sels de glucinium donnent avec le cyanure de potassium un précipité d'hydrate.

*Ferrocyanure de glucinium.* — Le sulfate de glucinium n'est pas précipité par le ferrocyanure de potassium, et la solution des sels mélangés dépose à chaud du bleu de Prusse.

Les solutions très concentrées des sels simples donnent une masse blanc verdâtre, qui, traitée par l'eau, laisse un précipité blanc, tandis que l'acide ferrocyanhydrique se dissout.

Par l'addition d'ammoniaque à la solution de sulfate de glucinium et de

ferrocyanure de potassium on obtient un précipité, d'après Atterberg, ayant la composition :



$2\,GlC^2Az,FeC^2Az,4\,GlO,11\,HO$ ou $Gl^2Fe(CAz)^6,4\,Gl(OH)^2,7\,H^2O$.

*Platinocyanure de glucinium* ($GlC^2Az,PtC^2Az,4HO$ ou $Gl(CAz)^4Pt,4\,H^2O$). — D'après M. Toczynski, ce sel est isomorphe avec le sel correspondant de magnésium; d'après M. Atterberg, cet isomorphisme n'existe pas. La solution dépose, d'après M. Atterberg, des cristaux jaunes et grenus, qui, en perdant de l'eau, deviennent rouges.

### § 19. — SULFOCYANATE DE GLUCINIUM

La solution du carbonate dans l'acide sulfocyanique se décompose, d'après M. Atterberg, par l'évaporation et il se dépose de l'acide persulfocyanique.

## SELS OXYGÉNÉS DE GLUCINIUM

### § 20. — SULFITE DE GLUCINIUM

Une solution d'acide sulfureux dissout l'hydrate de glucine. Par l'évaporation sur l'acide sulfurique on n'obtient pas de sel cristallin, mais par l'addition d'alcool il se forme une masse sirupeuse (Atterberg). D'après Berthier, la solution ne dépose pas par l'ébullition, mais si elle contient de l'alumine en même temps que de la glucine, il se précipite de la glucine avec l'alumine (Böttinger).

### § 21. — SULFATE DE GLUCINIUM

*Sulfate de glucinium neutre* ($GlOSO^3,4\,HO$ ou $GlSO^4,4\,H^2O$). — Ce sel cristallise très bien en présence de l'acide libre, en grands cristaux. Il se dissout à la température ordinaire dans son poids d'eau et dans l'eau bouillante en toutes proportions. La solution possède une réaction acide. Il est moins soluble dans l'eau contenant de l'acide libre. Il est insoluble dans l'alcool absolu. A l'air sec il s'effleurit et, soumis à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation. A la calcination il se décompose avec boursouflement en laissant un résidu de glucine. A 100 degrés le sel perd 2 équiv. HO, à 150 degrés encore 1 équiv. et à 180 degrés la totalité (Atterberg). Le sulfate se dissout dans l'eau d'après les déterminations de M. Thomsen avec un dégagement de 550 cal. Le poids spécifique du sulfate cristallisé est égal à 1,713; celui du sulfate anhydre 2,443. La chaleur spécifique du sulfate anhydre est 0,1978 (Nilson et

Pettersson). Les cristaux appartiennent au système du prisme droit à base carrée :

$a^1 : a^1 = 86^{\circ},47'$ (Topsöe).
Formes observées : $m$, $a^1$. Double réfraction à un axe négatif.

Il paraît probable qu'il existe un sulfate contenant 7 équiv. HO. Du moins M. Klatzo a analysé un sel pareil et MM. Marignac et Atterberg ont obtenu accidentellement ce sulfate, qui, d'après M. Klatzo, peut cristalliser en toutes proportions avec les sulfates de la série magnésienne (voy. § 5).

*Sulfates basiques.* — La solution de sulfate neutre dissout selon la concentration des quantités variables d'hydrate de glucine. Au maximum de saturation elle renferme un sel basique contenant $3GlO,SO^3$. Après l'évaporation, le sel forme une masse gommeuse, qui perd la totalité de l'acide sulfurique par la calcination. Le sel est décomposé par l'addition d'eau à la solution. Il se sépare une poudre blanche, $8GlO,SO^3$, et il reste dans la solution un sel $2GlO,SO^3$. Par l'évaporation on obtient une masse gommeuse contenant après la dessiccation à 100 degrés 3 équiv. HO (Atterberg).

## § 22. — SULFATES DOUBLES

*Sulfates de glucinium et de potassium.* — Il en existe deux, un neutre et un acide.

*Sel neutre* ($GlOSO^3,KOSO^3,2HO$ ou $GlK^2 2SO^4,2H^2O$). — Il a été obtenu déjà par Vauquelin. Il se dépose des solutions des sels simples sous forme d'une poudre cristalline ou en croûtes. Il est peu soluble dans l'eau froide, aisément soluble dans l'eau chaude (Awdéew, Atterberg). Le sel cristallisé à — 2 degrés — 3 degrés renferme, d'après M. Klatzo, 3HO.

*Sel acide* ($GlOSO^3,2KOSO^3,SO^3,5HO$ ou $GlK^2 2SO^4,2KHSO^4,4H^2O$). — Par l'addition d'acide sulfurique à la solution du sel précédent et par l'évaporation sur l'acide sulfurique, M. Atterberg a obtenu ce sel en aiguilles minces, réunies en masses arrondies. Le sel est très soluble dans l'eau, mais par la cristallisation de sa solution, on obtient d'abord du sulfate potassique neutre, puis le sel double.

*Sulfate de glucinium et d'ammonium* ($GlOSO^3,AzH^4OSO^3,2HO$ ou $Gl(AzH^4)^2 2SO^4,2H^2O$). — Il forme une masse cristalline, qui perd la totalité de son eau de cristallisation au-dessous de 110 degrés (Atterberg).

*Sulfate de glucinium et de sodium* ($3GlOSO^3,2NaOSO^3,12HO$ ou $Gl^3Na^4(SO^4)^5,12H^2O$). — Il cristallise d'une solution sirupeuse en aiguilles radiées, inaltérables à l'air.

*Sulfate de glucinium et de méthyle* ($GlO,C^2H^3O,2SO^3,4HO$ ou $Gl(CH^3)^2 2SO^4,4H^2O$). — Il cristallise en prismes aplatis et déliquescents (Alén).

*Sulfate de glucinium et d'éthyle* ($GlO,C^4H^5O,2SO^3,4HO$ ou $Gl(C^2H^5)^2 2SO^4,4H^2O$). — Il forme des feuilles cristallines, déliquescentes (Alén).

*Sulfate de glucinium et d'amyle* ($GlO,C^{10}H^{11}O,2SO^3,4HO$ ou $Gl(C^5H^{11})^2,2SO^4,4H^2O$). — Petites écailles déliquescentes (Alén).

## § 23. — HYPOSULFATE DE GLUCINIUM

Ce sel n'existe pas à l'état solide, et ses solutions se décomposent pendant la concentration avec dégagement d'acide sulfureux. Il reste vers la fin seulement du sulfate de glucinium (Marignac, Atterberg).

## § 24. — CHLORATE DE GLUCINIUM

La solution de ce sel se décompose pendant la concentration (Atterberg).

## § 25. — PERCHLORATE DE GLUCINIUM

Par la double décomposition entre le perchlorate de baryum et le sulfate de glucinium, M. Atterberg a obtenu ce sel, qui forme des aiguilles allongées, très déliquescentes, ayant pour composition :



$$GlO,ClO^7,4HO \text{ ou } Gl2ClO^4,4H^2O.$$

## § 26. — BROMATE DE GLUCINIUM

Il forme une masse gommeuse (Marignac).

## § 27. — IODATE DE GLUCINIUM

Ce sel n'a pas été obtenu cristallisé (Marignac).

## § 28. — PERIODATE DE GLUCINIUM

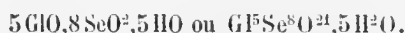
D'une solution de carbonate de glucinium dans l'acide periodique, M. Atterberg a obtenu des cristaux tabulaires, $3GlO,IO^7,11HO$ ou $Gl^3 2IO^5,11H^2O$, et

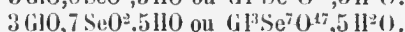
des eaux mères par l'addition d'une solution de sulfate basique de glucinium, une poudre cristalline, $3GlO,IO^7,13HO$ ou $Gl^32IO^5,13H^2O$.

La solution du periodate possède une saveur acerbe et astringente, différente de la saveur sucrée des autres sels de glucinium.

## § 29. — SÉLÉNITES DE GLUCINIUM

Berzelius, ainsi que M. Muspratt, mentionne l'existence de sélénites solubles et insolubles. M. Atterberg a obtenu d'une solution de glucine dans l'acide sélénieux, par addition d'ammoniaque en quantité insuffisante pour la précipitation complète, une poudre blanche et amorphe, constituant le sel basique, $3GlO,2SeO^2,6HO$ ou $Gl^3(OH)^22SeO^3,5H^2O$. Il a analysé aussi un autre sel basique et amorphe, $2GlO,SeO^2,4HO$ ou $Gl^2(OH)^2SeO^3,3H^2O$. M. Nilson a préparé, par l'addition du sélénite neutre de sodium à la solution très diluée de sulfate de glucinium, un précipité blanc de la composition $5GlO,2SeO^2,10HO$ ou $Gl^5Se^2O^9,10H^2O$. En outre de ce sel basique, M. Nilson a analysé deux sels acides et le sel neutre, $GlOSeO^2,2HO$ ou $GlSeO^3,2H^2O$, qu'il a préparé par l'action de l'acide sélénieux très concentré sur le sel basique précédent. Le sel neutre forme des masses globulaires et gommeuses. Les deux sels acides sont cristallins et peu solubles. Ils ont pour formules :


$5GlO,8SeO^2,5HO$ ou $Gl^5Se^8O^{21},5H^2O$.


$3GlO,7SeO^2,5HO$ ou $Gl^3Se^7O^{17},5H^2O$.

## § 30. — SÉLÉNIATE DE GLUCINIUM ($GlO,SeO^3,4HO$ ou $GlSeO^4,4H^2O$)

Il forme des cristaux transparents, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit, d'après M. Topsöe :

$a^1 : a^1 = 84°,9'$ ; $e^1 : e^1 = 86°,31'$.
Les formes habituelles sont : $a^1$, $e^1$, $a^{1/2}$, $b^{1/2}$, $p$.

Le sel est aisément soluble dans l'eau et perd à 100 degrés la moitié de son eau de cristallisation. Le poids spécifique est égal à 16,63 ou 16,90 (Atterberg).

M. Topsöe a fait l'observation très intéressante que le séléniate de glucinium, bien qu'il cristallise dans un autre système que le sulfate, peut former avec lui des mélanges isomorphes. Les cristaux des sels mixtes appartiennent au système tétragonal s'ils contiennent pour 1 équiv. Se 7,33 équiv. S, mais ils sont rhombiques s'ils contiennent pour 1 équiv. Se moins de 4 équiv. S.

## § 31. — TELLURITE ET TELLURATE DE GLUCINIUM

Ce sont des précipités insolubles (Berzelius).

## § 32. — DIPLATINOAZOTITE DE GLUCINIUM ($GlO2PtAzO^4,9HO$ ou $GlAz^4Pt^2O^9,9H^2O$)

La solution obtenue par double décomposition entre le sel de baryum et le sulfate de glucinium donne, après évaporation, des cristaux microscopiques d'un rouge vif, peu solubles dans l'eau (Nilson).

## § 33. — IODOPLATINOAZOTITE DE GLUCINIUM ($GlOPtIAzO^3,6HO$ ou $GlAz^2O^4I^2Pt,6H^2O$)

Il se sépare en feuilles jaunes d'une solution sirupeuse. Le sel est très soluble et très hygroscopique (Nilson).

## § 34. — AZOTATES DE GLUCINIUM

Par voie de double décomposition entre l'azotate de baryum et le sulfate de glucinium, M. Ordway a obtenu un azotate cristallisable, auquel il assigne la composition $GlOAzO^5,3HO$ ou $Gl2AzO^3,3H^2O$. Le sel est peu stable; il perd la moitié de son acide azotique à 100 degrés et la totalité à 200 ou 250 degrés. Chauffé pendant vingt heures au bain-marie, le sel neutre laisse un résidu gommeux soluble dans l'eau. Ce résidu constitue le sel basique $2GlO,AzO^5,3HO$ ou $GlOHAzO^3,H^2O$. Un sel encore plus basique, $3GlO,AzO^5$ ou $Gl^3Az^2O^8$, se forme ou par l'addition d'ammoniaque à la solution du sel neutre, ou par la dissolution de l'hydrate dans la même solution.

## § 35. — HYPOPHOSPHITE DE GLUCINIUM

La solution de la glucine dans l'acide hypophosphoreux donne, par l'évaporation dans le vide, un résidu amorphe (Rose).

## § 36. — PHOSPHITE DE GLUCINIUM

Le phosphite d'ammonium et le chlorure de glucinium donnent un précipité blanc qui, chauffé, dégage de l'hydrogène phosphoré (Rose).

## § 37. — ORTHOPHOSPHATES DE GLUCINIUM

*Orthophosphate tribasique* ($3GlO,PO^5,7HO$ ou $Gl^32PO^4,7H^2O$). — L'orthophosphate bisodique donne, avec le sulfate neutre de glucinium, un précipité blanc et volumineux. Le sel perd 4 HO à 100 degrés. Il ne fond pas à la calci-

nation. M. Atterberg mentionne encore un phosphate de la même composition, mais contenant seulement 6 HO.

Si l'on dissout de la glucine dans l'acide phosphorique, en ajoutant de l'alcool à la solution, on obtient une masse visqueuse, qui se solidifie bientôt et devient grenue. C'est le sel $2GlO,HO,PO^5,6HO$ ou $GlHPO^4,3H^2O$ (Atterberg).

*Orthophosphate de glucinium et d'ammonium.* — M. Rössler a obtenu, sous la forme d'une poudre blanche compacte et cristalline, un sel double renfermant 76,1 pour 100 de $2GlO,PO^5$ et 11,4 pour 100 d'$AzH^4$. Pour obtenir ce sel, il a ajouté une solution d'un sel de glucinium à un excès d'orthophosphate ammoniacal, dissous le précipité dans l'acide chlorhydrique, chauffé le tout et additionné peu à peu d'ammoniaque. Il a ainsi obtenu un produit visqueux, qui se change bientôt en une poudre cristalline. Par ce procédé, M. Rössler a pu précipiter complètement la glucine. En présence de l'alumine, on peut prévenir la précipitation de cette dernière base par un peu d'acide citrique.

*Orthophosphate de glucinium, d'ammonium et de sodium* ($GlO,NaO,AzH^4O,PO^5,7HO$ ou $GlNa^2(AzH^4)^2,2PO^4,7H^2O$).— Ce sel a été obtenu par Scheffer en précipitant un mélange d'azotate de glucinium et de sel ammoniac avec du phosphate de sodium. Le sel triple forme une poudre cristalline ou grenue.

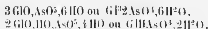
*Orthophosphate de sodium et de glucinium* ($2GlO,NaO,PO^5$ ou $GlNaPO^4$). — Ce sel a été obtenu par voie sèche. Il se forme, d'après Waltroth, par l'action du sel de phosphore en fusion sur la glucine.

## § 38. — PYROPHOSPHATE DE GLUCINIUM

Le pyrophosphate de sodium donne avec l'azotate de glucinium un précipité blanc, qui possède, d'après M. Scheffer, la composition $2GlO,PO^5,5HO$. D'après M. Atterberg, le pyrophosphate de glucinium se dissout dans un excès du sel sodique et la solution du sel double ainsi formé ne donne pas de précipité avec le sulfate d'ammonium.

## § 39. — ARSÉNIATES DE GLUCINIUM

M. Atterberg a analysé deux arséniates de glucinium, qui correspondent aux orthophosphates :


$3GlO,AsO^5,6HO$ ou $Gl^32AsO^4,6H^2O$.
$2GlO,HO,AsO^5,4HO$ ou $GlHAsO^4,2H^2O$.

Ces deux sels sont obtenus de la même manière que les phosphates, auxquels ils ressemblent.

## § 40. — SILICATES DE GLUCINIUM

Il se trouve dans la nature plusieurs minéraux renfermant du silicate de glucinium :

*La phénakite* ($2GlO,SiO^2$ ou $Gl^2SiO^4$). — Elle forme des cristaux incolores et transparents, du système hexagonal, tétartoédrique :

$p : e^2 = 127°,21$ (Kokscharow).
Les combinaisons les plus habituelles sont : $pd^1$ ; $e^2d^1pb^1$ ; $d^1(b^{1/3}d^1d^{1/2})e^2$ ; $pb^2$.

Le clivage est peu distinct suivant $p$ et $d^1$. Les cristaux sont souvent mâclés parallèlement à $e^2$. Dureté, 7,5. Densité, 2,96 — 3. Le minéral est infusible et inattaquable par les acides.

*L'émeraude* ($3GlOSiO^2,Al^2O^33SiO^2$ ou $3GlSiO^3,Al^23SiO^3$). — Il cristallise dans le système hexagonal :

$p : b^{1/2} = 131°,10'$ (Des Cloizeaux).
Les formes habituelles sont : $m$, $p$, $a^1$, $h^1$, $h^2$, $b^1$, $b^{1/2}$.

Clivage assez net suivant $p$, moins net suivant $m$. Double réfraction peu énergique à un axe, négative. Les cristaux sont transparents ou opaques, généralement verts ou verdâtres. Dureté, 7,5 à 8. Densité, 2,677 à 2,759. Le minéral est difficilement fusible et inattaquable par les acides.

*L'euclase* ($2GlOSiO^2,Al^2O^3,HO$ ou $GlAl(OH)SiO^4$). — Ce minéral cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique :

$m : m = 144°,45'$ ; $p : h^1 = 100°,16'$ ; $e^1 : e^1 = 143°,42'$ (Schabus).
Les formes habituelles sont : $p$, $e^1$, $e^{1/2}$, $m$, $h^1$, $g^1$, $g^2$, $g^3$, $d^{1/2}$, $b^1$, $b^{1/2}$, $a$.

Le clivage est assez facile et très net suivant $g^1$, plus difficile suivant $a^1$ et $h^1$. Double réfraction énergique. — La couleur est verte. Dureté, 7,5. Densité, 3,09 à 3,10. Difficilement fusible, inattaquable par les acides.

*La leucophane* ($NaFl,3GlO,3CaO,5SiO^2$). — Elle cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique :

$p : e^2 = 151°,29$ ; $p : b^1d^{1/3}g^1 = 111°,36'$ ; $g' : b'd^{1/3}g^1 = 146°,14'$ (Groth).
Mâcles suivant $p$. Formes : $m$, $p$, $b^{1/2}$, $g^1$, $e^2$, $b^1d^{1/3}g^1$.

La leucophane est blanche avec une teinte verdâtre ou jaunâtre, semi-transparente. Densité, 2,96 à 2,98. Dureté, 3,5 — 4,0. Fusible au chalumeau. Attaquable par les acides.

*La mélinophane.* — Ce minéral possède à peu près la composition de la leucophane, mais il appartient au système du prisme droit à base carrée :

$b^{1/2} : b^{1/2} = 122°,23'$ (Bertrand).
Les cristaux sont rares : formes : $b^{1/2}$, $a^1$.

La mélinophane forme des lamelles jaunes, transparentes. Dureté, 5. Densité, 3,018. Fusible et décomposable par les acides.

*La helvine* ($MnS,3[2FeMnGlO,SiO^2]$). — Elle cristallise dans le système cubique avec hémiédrie tétraédrique. Le clivage est peu net suivant les faces de deux tétraèdres. Couleur jaune de miel. Dureté, 6 à 6,5. Densité, 3,1-3,3. Fusible au chalumeau. Décomposable par les acides.

### § 41. — CARBONATES DE GLUCINIUM

*Carbonate neutre* ($GlOCO^2,4HO$ ou $GlCO^3,4H^2O$). — D'après M. Klatzo, la solution de l'hydrate de glucine dans l'eau, saturée d'acide carbonique, donne par évaporation dans l'acide carbonique sec le sel neutre sous la forme cristalline. Le sel perd à 100 degrés toute son eau et à 200 degrés la moitié de son acide carbonique.

*Carbonates basiques.* — Le précipité que donne le carbonate de sodium avec le sulfate de glucinium constitue le sel $3GlO,CO^2$ (Parkmann). Le carbonate de glucinium est soluble dans une solution de carbonate d'ammonium, et la solution dépose par l'ébullition des poudres volumineuses d'une composition variable et contenant de l'ammoniaque.

### § 42. — CARBONATES DOUBLES

*Carbonate de glucinium et d'ammonium.* — M. Debray a obtenu un sel double dont la composition est représentée par la formule :



$$4GlO,3AzH^4O,6CO^2,HO.$$

Il l'a préparé par l'addition d'alcool à la solution de carbonate de glucinium dans un excès de carbonate d'ammonium. Le sel forme des petits cristaux transparents, aisément solubles dans l'eau, mais presque insolubles dans l'alcool. Il se décompose à l'air.

*Carbonate de glucinium et de potassium.* — M. Debray a obtenu de la même manière que le sel précédent un sel double analogue.

## § 43. — CHROMATE DE GLUCINIUM

L'acide chromique en solution dissout l'hydrate de glucinium, mais il est impossible d'obtenir un sel neutre à l'état solide. Le chromate neutre de potassium donne avec le sulfate de glucinium un précipité de sel basique $14GlO,CrO^3,23HO$ (Atterberg).

## § 44. — MOLYBDATES DE GLUCINIUM

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition l'hydrate de glucinium avec de l'acide molybdique, on obtient une masse blanche, composée d'aiguilles microscopiques et entrelacées, qui ont pour composition $2GlO,MoO^3,3HO$. Il reste dans la solution un sel cristallisable qui paraît avoir pour formule $GlO2\ MO^3,nHO$.

## § 45. VANADATE DE GLUCINIUM

C'est, d'après Berzelius, un précipité jaune, qui se dissout dans l'eau en la colorant en jaune.

## § 46. — ALUMINATE DE GLUCINIUM ($GlO,Al^2O^3$ ou ~~$GlAl^2O^4$~~)

Il se trouve dans le règne minéral à l'état de *cymophane* ou *chrysobéril*, du système du prisme rhomboïdal droit :

$$b^{1/2} : b^{1/2} = 139°,53'; \ e^1 : e^1 = 119°,46'.$$
Formes : $h^1$, $g^1$, $e^1$, $g^3$, $b^{1/2}$, $e^3$, $g^5$, etc.

Mâcles assez fréquentes (l'*alexandrite*) ; plan d'assemblage parallèle à $e^1$. Trichroïsme très marqué. Dureté, 8,5. Densité, 3,65 à 3,8. Couleur jaune verdâtre ou vert de chrome. Inattaquable aux acides. Infusible au chalumeau.

En fondant de l'alumine et de la glucine avec de l'acide borique et de la chaux dans un four à porcelaine, M. Ebelmen a obtenu du cymophane artificiel, de densité 3,72 à 3,759. MM. Deville et Caron ont chauffé du fluorure d'aluminium et du fluorure de glucinium dans un creuset de charbon, dans lequel ils ont placé un petit creuset avec de l'acide borique. Après avoir chauffé le tout au blanc pendant quelques heures, ils ont trouvé le petit creuset tapissé de cristaux incolores de cymophane.

## § 47. — FORMIATE DE GLUCINIUM

Il se dépose d'une solution très concentrée en cristaux indistincts (Atterberg).

### § 48. — ACÉTATE DE GLUCINIUM

Il est très soluble et forme une masse amorphe et gommeuse. D'après M. Ordway, un sel hexabasique $6\,GleO,C^4H^3O^3$ peut exister à l'état de solution.

### § 49. — OXALATES DE GLUCINIUM

D'après Vauquelin et Debray, le glucinium ne paraît pas donner un oxalate neutre et cristallisable. De la solution évaporée presque à consistance sirupeuse, M. Atterberg a obtenu des cristaux indistincts.

La solution de l'oxalate peut dissoudre de l'hydrate de glucinium, mais par l'addition d'eau à la solution on obtient un oxalate basique $7\,GlO,C^2O^3,12\,HO$ ou $GlC^2O^4 6\,Gl(OH)^2,6H^2O$ (Atterberg).

La solution séparée de ce précipité donne par l'évaporation une masse gommeuse et transparente d'une composition variable. Une fois il a obtenu un produit de la composition $2\,GlO,C^2O^3,2\,HO$ ou $Gl^2(OH)^2C^2O^4,H^2O$.

### § 50. — OXALATES DOUBLES

*Oxalate de glucinium et de potassium* ($GlOC^2O^3,KOC^2O^3$ ou $GlK^2 2\,C^2O^4$). — Il a été obtenu par la dissolution du carbonate de glucinium dans une solution de bioxalate de potassium. C'est un sel peu soluble, cristallin et inaltérable à l'air.

*Oxalate basique de glucinium et de potassium* ($2\,GlO,KO,2\,C^2O^3,3\,HO$ ou $Gl(OH)KC^2O^4,H^2O$). — Il se forme lorsqu'on dissout de l'hydrate de glucinium dans une solution du sel précédent. Par l'évaporation sur l'acide sulfurique on obtient de grands cristaux éclatants. Chauffé à 170 degrés, le sel perd environ $2\,HO$ (Philipp).

*Oxalate de glucinium et d'ammonium* ($GlOC^2O^3,AzH^4OC^2O^3$ ou $Gl(AzH^4)^2 2\,C^2O^4$). — Il a été obtenu par M. Debray dans la même manière que le sel de potassium, auquel il ressemble. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

$m : m = 7°,18'$, $a : c = 2°,29'$; $e^2 : e^2 = 99°,50'$ (Shadwell).
Les formes plus habituelles sont : $p$, $o^2$, $a^1$, $h'$, $a^2$, $m$, $e^1$, $e^2$.

### § 51. — SUCCINATES DE GLUCINIUM

Une solution d'acide succinique dissout le carbonate de glucinium, mais la solution se trouble lorsqu'on la chauffe et dépose un précipité blanc. Lorsqu'on

évapore la solution, séparée de ce sel basique, on obtient des petits cristaux de formule : $2GlO,C^8H^4O^6,4HO$ ou $GlC^4H^4O^4,2H^2O$ (Atterberg).

La solution du sulfate basique de glucinium donne avec le succinate d'ammonium un précipité volumineux d'un sel basique $4GlO,C^8H^4O^6,6HO$ ou $(GlOH)^2C^4H^4O^4,2H^2O$.

Une solution d'acide succinique dissout, d'après Atterberg, des quantités équivalentes des carbonates de glucinium et de sodium et donne par l'évaporation des pyramides rhombiques. Atterberg donne avec réserve la formule $2(2GlO,C^8H^4O^6),3(2NaO,C^8H^4O^6),72HO$.

## § 52. — TARTRATES DE GLUCINIUM

*Sel neutre.* — Il se dépose d'après Atterberg d'une solution sirupeuse en cristaux microscopiques de la composition $2GlO,C^8H^4O^{10},6HO$ ou $GlC^4H^4O^6,3H^2O$.

*Sels basiques doubles avec du tartrate de potassium.* — Lorsqu'on évapore une solution d'un équivalent d'hydrate de glucine dans 2 équiv. de crème de tartre, on obtient d'abord des cristaux de crème de tartre, puis des agrégats cristallins, rappelant les globules de levure et qui constituent un tartrate basique double, pour lequel M. Toczynski donne la formule inintelligible $C^8H^4.H^2.K^2Gl^2O^{12}$ (peut-être : $2KO,C^8H^2Gl^2O^{10}$ ou $K^2C^4H^2GlO^6$). Lorsqu'on fait bouillir une solution de crème de tartre avec un excès de glucine, on obtient des prismes hémimorphes du sel : $C^8H^2Gl^4K^2O^{12}3HO$ (peut-être : $2KO.C^8H^2Gl^2O^{10},2GlO,2HO$).

*Sels doubles de tartrate de glucinium et d'antimoine.* — On obtient, d'après M. Toczynski, un tartrate d'antimoine et de glucinium, sous la forme d'une masse vitreuse, lorsqu'on fait bouillir en quantités proportionnelles de la glucine et de l'oxyde d'antimoine avec de l'acide tartrique. Ce sel, traité par un excès de glucine, fournit un autre tartrate double $C^{12}H^6Sb^2Gl^3O^{18}$.

## SULFOSELS DE GLUCINIUM

Les sulfosels de glucinium paraissent d'après les recherches de Berzelius être en majeure partie solubles dans l'eau. On n'a pas jusqu'ici obtenu de composés définis.

# COMBINAISONS ORGANIQUES DE GLUCINIUM

D'après Cahours, l'iodure d'éthyle attaque profondément le glucinium lorsqu'on le chauffe avec ce métal dans des tubes scellés. On obtient un produit solide, qui fournit par distillation un liquide jouissant de la propriété de décomposer l'eau subitement avec dégagement d'un gaz inflammable.

## CARACTÈRES DES SELS DE GLUCINIUM

Les sels de glucinium sont en général incolores, en partie solubles dans l'eau. Il y a même de nombreux sels basiques solubles. Ils ont généralement une saveur sucrée très prononcée. Un petit nombre seulement de sels ont été obtenus à l'état cristallin. La plupart des sels neutres et solubles sont décomposés par l'eau en sels basiques et acide libre. Ils ont en conséquence une réaction acide.

La *potasse* et la *soude* forment un précipité volumineux blanc d'hydrate de glucine, qui se dissout dans un excès de réactifs. Ces solutions alcalines sont précipitées, comme les solutions alcalines de l'alumine, par le sel ammoniac. Si l'on porte à l'ébullition la solution étendue, il se précipite à peu près la totalité de la glucine, mais elle se redissout pendant le refroidissement.

L'*ammoniaque* détermine un précipité abondant d'hydrate de glucine, qui est seulement très peu soluble dans un excès. En présence de l'acide tartrique et des substances organiques, il ne se produit pas de précipité.

L'*eau de baryte* précipite de l'hydrate, soluble dans un excès. La solution n'est pas précipitée par l'ébullition.

Les *carbonates alcalins et d'ammoniaque* donnent un précipité soluble dans un excès de réactif. Cette solution donne, par l'ébullition, un précipité blanc. La solution dans le carbonate d'ammoniaque dépose, de cette manière, la presque totalité de la glucine.

Le *carbonate de baryte* précipite à froid une partie de la glucine. A l'ébullition la précipitation est complète.

L'*hydrogène sulfuré* ne donne rien.

Le *sulfure d'ammonium* donne un précipité d'hydrate de glucine. En même temps il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

L'*acétate de soude* produit à l'ébullition un précipité.

L'*acide oxalique* ne précipite pas les sels de glucinium.

Le *sulfate de potassium* ne détermine pas de précipitation.

*Réaction des composés du glucinium au chalumeau.* — Chauffés sur le charbon, les composés du glucinium donnent un résidu blanc de glucine qui, chauffé avec de l'azotate de cobalt, donne une masse gris bleuâtre.

Le borax et le sel de phosphore donnent une perle incolore qui, après la saturation complète, devient opaque. Dans la perle du sel de phosphore il se forme des cristaux microscopiques d'une forme caractéristique (1).

## DOSAGE ET SÉPARATION DU GLUCINIUM

On dose généralement le glucinium sous la forme d'oxyde, fixe et indécompo-

(1) Wunder, *Journ. für prakt. Chemie*, CIX, 452 (1870).

sable par la chaleur. Pour la précipitation de la glucine, le sulfhydrate d'ammonium est le réactif le plus convenable. L'ammoniaque en excès dissout un peu de glucine et il est, en conséquence, indispensable d'éviter un excès si la précipitation doit s'exécuter à l'aide de ce réactif.

Pour séparer le glucinium des alcalis, on se sert de l'ammoniaque. La même méthode est applicable pour la séparation de la chaux et de la magnésie. Dans le dernier cas, il faut ajouter du sel ammoniac. La séparation de la baryte et de la strontiane s'effectue par l'acide sulfurique.

Les métaux qui sont précipités par l'hydrogène sulfuré peuvent naturellement être séparés par ce réactif.

La séparation rigoureuse de la glucine et de l'alumine est plus difficile. Le meilleur procédé est le suivant :

On précipite une solution à l'aide de l'ammoniaque et on chauffe les hydrates avec une solution tiède de carbonate d'ammoniaque. La glucine se dissout et l'alumine reste. Cependant il faut répéter l'opération plusieurs fois (1). On peut se servir de la même méthode pour la séparation de l'oxyde de fer. Pour la séparation du zinc on peut traiter la solution, additionnée d'acétate de soude, par l'hydrogène sulfuré qui précipite du sulfure de zinc. Les terres rares des séries de l'yttria et du cérium peuvent être séparées à l'aide de l'acide oxalique.

---

## BIBLIOGRAPHIE

ALÉN. — Sels des acides méthyle-éthyle et amyle-sulfuriques. *Ofversigl af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° VIII, 17, 39, 50.

ATTERBERG. — Recherches sur les combinaisons du métal glucinium. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, XII, n° 5 (1873). — *Bull. Soc. chim.*, XIX, 497, et XXI, 157.

— Quelques contributions additionnelles à la connaissance des composés de glucinium. *Ofvers. af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, XXXII, n° 7, 33 (1875). — *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 358.

AWDÉEW. — Sur le glucinium et ses composés. *Ann. de Poggend.*, LVI, 101 (1842).

BECHAMP. — Analyse de l'eau minérale sulfureuse de Fumades. *Comptes rendus*, LXII, 1088 (1866).

BEMMELEN. — Les hydrates de la glucine. *Journ. für prakt. Chem.*, CXXXIV, 227 (1882).

BERTHEMOT. — Mémoire pour servir à l'histoire des bromures. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIV, 394 (1830).

BERTHIER. — Sur quelques séparations opérées au moyen de l'acide sulfureux ou de sulfites alcalins. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 74 (1843).

BERZELIUS. — L'analyse de la glucine. *Schweigg. Journ. für Chem. and Phys.*, XV, 296 (1815).

— Recherches sur l'acide fluorhydrique. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1823, 302.

— Sur les sulfosels. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1825 et 1826.

— Traité de chimie. Édition allemande, II, III.

BRAUNER.— Sur le poids atomique du glucinium. *Deutsche Chemische Gesellsch*, XIV, 53 (1881)

(1) Hofmeister, *Journ. für prakt. Chemie*, LXXVI, 1 (1859).

BÖTTINGER. — Sur l'emploi de l'acide sulfureux dans l'analyse, proposé par Berthier. *Ann. der Chemie und Pharm.*, LI, 399 (1844).

CAHOURS. — Recherches sur les radicaux organométalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], LVIII, 22 (1860).

CIAMICIAN. — Recherches spectroscopiques. *Monatshefte für Chemie*, I, 631 (1880).

DEBRAY. — Du glucinium et de ses composés. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIV, 5 (1855).

DEVILLE et CARON. — Nouvelle méthode de production à l'état cristallisé d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 104 (1858).

EBELMEN. — Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXII, 211 (1848), et XXXIII, 34 (1851).

FREMY. — Recherches sur les sulfures décomposables par l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVIII, 326 (1853).

GIBBS. — Sur l'emploi du fluorure acide potassique dans l'analyse. *Sillim. Am. Journ.* [2], XXXVII, 355 (1864).

GMELIN. — Nouvelle méthode de séparation de la glucine et de l'alumine. *Ann. de Poggend.*, L, 175 (1840).

GMELIN-KRAUT. — Handbuch.

GROTH et NILSON. — Sur les platoiodo-azotites. *Acta Soc. Scientiar Upsaliensis* [3], X, n° 16, 28 (1879).

HARTLEY. — Sur le spectre du glucinium. *Journ. of the Chem. Soc.*, 1883, 316.

HUMPIDGE. — Sur le poids atomique du glucinium. *Deutsch. chem. Gesellch.*, XVI, 2494 (1883).

JOY. — Du glucinium et de ses composés. *Sillim. Am. Journ.* [2], XXXVI, 83 (1863).

KLATZO. — Sur la constitution de la glucine. *Journ. für prakt. Chem.*, CVI, 227 (1868).

MARIGNAC. — Chlorure double de platine et de glucinium. *Arch. sc. phys. et nat.* [2], XXXIX. 374 (1870).

— Notices chimiques et cristallographiques sur quelques sels de glucine et des métaux de la cérite. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXX, 45 (1873). — *Arch. sc. phys. et nat.* [2], XLVI, 193.

MENDELEJEFF. — La loi de la périodicité des éléments chimiques. *Ann. der Chem. und Pharm* Suppl. VIII, 133 (1872).

— Communications. *Deutsch. chem. Ges.*, XIV, 2821 (1881).

MEYER, LOTHAR. — Sur le poids atomique du glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, XI, 576. (1878).

NILSON. — Recherches sur les sélénites. *Acta Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], IX, n° 2, 1875 *Bull. Soc. chim.* XXIII, 353.

— Sur l'atomicité des métaux des terres rares. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, VIII, 655 (1875).

— Recherches sur les chlorosels et azotites doubles du platine. *Acta Soc. Scientiar. Upsaliensis.* Tome extraordinaire, 1877, n° 15.

NILSON et PETTERSSON. — Sur la préparation et sur l'atomicité du glucinium. *Acta Soc. Scient. Upsaliensis* [3], X, n° 2, 1879.

— Sur la chaleur et le volume moléculaires des terres rares. *Ofversigt. af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 45.

— Sur le poids atomique du glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, XI, 906 (1878).

— Sur le poids atomique et sur les propriétés essentielles du glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, XIII, 1451 (1880).

ORDWAY. Recherches sur les sels basiques solubles des sesquioxydes. *Sillim. Amer. Journ.* [2], XXVI, 752 (1883).

PARKMAN. — Sur les carbonates de l'alumine, de la glucine et des oxydes de fer, du chrome et de l'urane. *Sillim. Am. Journ.* [2], XXXIV, 321 (1862).

PHILIPP. — Sur l'oxalate basique du glucinium et du potassium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, XVI, 752 (1883).

PHIPSON. — Sur les minerais d'or de la Nouvelle-Écosse. *Chemical News*, XXIV, 99 (1871).

REYNOLDS. — Sur le glucinium, son poids atomique et sa chaleur spécifique. *Philosophica. Magazine* (5), III, 38 (1877).

— Remarques sur le poids atomique du glucinium. *Deutsch. chem. Gessellsch.*, XVI, 2493. (1883).

ROSE. — Sur les combinaisons du phosphore avec l'hydrogène et avec les métaux. *Ann. de Poggend.*, IX, 39 (1827).

— Sur les hypophosphites. *Ann. de Poggend.*, XII, 86 (1828).

— Sur la densité de l'alumine, de la glucine, de la magnésie et de l'oxyde de fer. *Ann. de Poggend.*, LXXIV, 429 (1849).

RÖSSLER. — Sur une réaction de la glucine. *Zeitschr. für analyt. Chemie*, XVII, 148 (1878).

SHADWELL. — Oxalate de glucinium et d'ammonium. *Zeitschr. für Krystallographie u. Miner.* V, 314 (1881).
SCHAFFGOTSCH. — Contributions à la connaissance de la glucine. *Ann. de Poggend.*, L, 183 (1840).
SCHEFFER. — Contributions à la connaissance de la glucine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIX, 144 (159).
SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets. *Arch. des sc. phys et nat.* [2], LXIII, 60 (1878), et [3] IV, 94 (1880).
THALÉN. — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Acta Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], VI, 21 (1868).
TOCZYNSKI. — Sur le platocyanure et les tartrates de glucinium. *Zeitschr. für Chemie*, XIV, 275 (1871); *Bull. Soc. Chim.*, XVI, 254.
THOMSEN. — Sur le chloroplatinate de glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, III, 827 (1870), et VII, 75 (1874).
— Recherches thermochimiques, XXVII. *Journ. für prakt. chem.*, CXXV, 177, (1878) et *Thermochemische Untersuchungen*, I, 360 (1882).
TOPSÖE. — Recherches cristallographiques et chimiques. *Sitzungsber. der k. Akad. der Wissen. zu Wien*, 1872, 2.
WALLROTH. — Action du sel de phosphore sur les oxydes. *Ofversigt af Kongl Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1883, n° 3, 31. — *Bull. Soc. Chim.* [2] XXXIX, 318.
VAUQUELIN. — De l'aigue-marine, ou béril, et découverte d'une terre nouvelle dans cette pierre. *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXVI, 155 (1798).
WEEREN. — Quelques contributions à la connaissance de la glucine. *Ann. de Poggend.*, XCII, 91 (1854).
WELKOW. — Chloroplatinate de glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, VI, 1288 (1873).
— Chloropalladate de glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, VII, 38 (1874).
— Chlorapalladite de glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, VII, 803 (1874).
WÖHLER. — Sur le glucinium et l'yttrium. *Ann. de Poggend.*, XIII, 577 (1828).

# LE ZIRCONIUM

## ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède).

---

Équivalent : Zr = 45.  Poids atomique : Zr = 90.

### § 1. — HISTORIQUE

L'oxyde de zirconium fut découvert en 1789, par Klaproth, dans le minéral nommé zircone. Le métal a été isolé par Berzelius en 1824. En 1845, M. Svanberg prétendit avoir trouvé des raisons pour admettre l'existence de plusieurs oxydes différents dans la zircone. Pour un de ces oxydes, il proposa le nom d'oxyde de *norium*. Dans le minéral kataplejit, M. Sjögren trouva, en 1852, un oxyde de zirconium à poids spécifique plus élevé et à réactions différentes de celles qu'à cette époque on attribuait à la zircone. MM. Berlin, Hermann et Marignac n'ont pas pu de leur côté constater l'existence du norium et des oxydes de M. Svanberg. Les recherches de M. Nylander sur les terres de l'eucolithe et sur les fractions différentes de l'oxyde de zirconium ne sont pas concluantes.

En 1866, M. Church découvrit le spectre d'absorption qu'offrent les variétés différentes de la zircone, et il émit la supposition que ce spectre pourrait être occasionné par la présence des oxydes de Svanberg. Quelques années plus tard, M. Sorby prouva que le spectre d'absorption était caractéristique pour les variétés de zircone appelées *jargons*. Il attribua ce caractère à la présence d'un élément nouveau, le *jargonium*, dont M. Forbes s'est efforcé d'isoler l'oxyde. Cependant M. Sorby découvrit plus tard que ce spectre caractéristique dépendait de la présence d'une petite quantité d'urane.

## § 2. — ÉTAT NATUREL

L'oxyde de zirconium a été trouvé dans un certain nombre de silicates, la zircone, l'eudialyte et sa variété l'eucolithe, le katapléjite, l'alvite, l'erdmannite, la seyberthite, et dans les titanates, tantalates et titano-tantalo-silicates polymignites, la wöhlerite, la samarskite, la columbite, la nohlite, la sipylite, la tritomite, l'arrhenite. L'oxyde de zirconium a été trouvé par Säfström dans les scories des usines de Taberg, en Suède. M. Mazade (1) a indiqué la présence de la zircone dans les eaux de Neyrac (Ardèche). La zircone est un minéral qu'on ne trouve que rarement en cristaux visibles à l'œil nu, mais des recherches microscopiques sur les roches, ont prouvé qu'il est rare de trouver un échantillon de granit ou de gneiss de Suède, qui ne contienne de zircone (2) en cristaux microscopiques. Il est donc à supposer que le zirconium est un élément très répandu.

## § 3. — ZIRCONIUM MÉTALLIQUE

D'après Troost, le zirconium existe sous trois modifications allotropiques : cristallisé, graphitoïde et amorphe.

*Zirconium cristallisé.* — On le prépare par la réduction du fluozirconate de potassium par l'aluminium. On met dans un creuset de charbon de cornue un mélange de fluozirconate avec la moitié de son poids d'aluminium et on porte à une température voisine de la fusion du fer. Après le refroidissement on trouve dans le creuset un régule d'aluminium, couvert de lamelles, qu'on peut isoler à l'aide de l'acide chlorhydrique. Le zirconium ainsi obtenu contenait 1,3 pour 100 d'aluminium et 0,7 pour 100 de silicium. M. Franz a obtenu de la même manière un métal qui renfermait 1 pour 100 d'aluminium et 0,2 pour 100 de silicium.

Le zirconium cristallisé forme des lamelles dures et fragiles d'un éclat métallique très intense. La forme cristalline paraît appartenir au système clinorhombique. Densité, 4,15. Le zirconium est moins fusible que le silicium, il ne brûle qu'à la flamme du chalumeau à gaz tonnant. Dans le chlore, la combustion se fait au rouge sombre, avec incandescence, en donnant du chlorure de zirconium. L'hydrate de potasse en fusion l'attaque avec dégagement d'hydrogène. Le nitre et le chlorate de potasse fondus sont sans action sur le zirconium cristallisé. Au rouge blanc il exerce une action réductrice sur la silice, mais non pas sur l'acide borique. Les acides sulfurique et azotique sont sans action à froid sur le zirconium, ils l'attaquent très lentement lorsqu'ils sont

(1) *Comptes rendus*, XXXIV, 952 (1852). Voyez aussi Henry, *Journ. de pharm. et de chim.* (3), XXIV, 305.

(2) Törnebohm, *Geologiska Föreningens Förhandl.*, III, n° 6 (1876).

chauds et concentrés. L'acide chlorhydrique gazeux est décomposé au rouge sombre par le zirconium. Il se forme du bichlorure, mais point de sous-chlorure. L'acide chlorhydrique en dissolution concentrée est sans action à froid sur le métal. L'attaque commence à 50 degrés, mais elle est lente encore à 100 degrés. L'eau régale n'attaque le zirconium que très lentement à froid ; elle agit assez rapidement à chaud. L'acide fluorhydrique concentré ou étendu agit rapidement, même à froid.

*Zirconium graphitoïde.* — Il se forme par la décomposition du zirconate de soude par le fer, à la température de fusion du cuivre. Il forme de petites écailles, gris d'acier, très légères.

*Zirconium amorphe.* — Il a été obtenu pour la première fois par Berzelius en 1824 ; il le prépara en décomposant par le potassium le fluozirconate de potassium. Il se forme lorsqu'on fait passer du chlorure de zirconium en vapeur sur du sodium porté au rouge, ou lorsqu'on chauffe dans un creuset du chlorure double de zirconium avec du sodium ou avec du sodium et du zinc. Il se forme aussi si l'on remplace le sodium dans les diverses opérations précédentes par le magnésium.

Cette modification du zirconium ressemble tout à fait à la poussière de charbon. Elle conduit mal l'électricité ; elle est très inflammable. Chauffé dans le vide et projeté dans l'air après refroidissement, le zirconium amorphe brûle comme le fer pyrophorique. Chauffé à l'air libre, il brûle au-dessous du rouge.

*Chaleur spécifique du zirconium.* — Mixter et Dana ont déterminé la chaleur spécifique du zirconium cristallisé, mais très impur, contenant seulement 54,53 pour 100 de zirconium, le reste consistant en 5,44 pour 100 de silicium et 40,36 pour 100 d'aluminium. Ils ont trouvé, correction faite pour les impuretés, le nombre 0,0666 qui satisfait aux lois de Dulong et Petit (1).

## § 4 — SPECTRE DU ZIRCONIUM

M. Thalén a observé dans le spectre brillant du zirconium les raies suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Orange | 6343,5 | 3 |
| | 6310,0 | 3 |
| | 6140,5 | 1 |
| | 6132,5 | 3 |
| | 6127,0 | 1 |
| Jaune | 5384,5 | 4 |
| | 5349,5 | 3 |
| Vert | 5190,5 | 3 |

(1) Par erreur d'impression on a donné le nombre 0,6666.

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| — | — | — |
| Bleu | 4815,0 | 1 |
| | 4771,0 | 1 |
| | 4738,5 | 1 |
| | 4709,5 | 1 |
| | 4686,5 | 1 |
| Indigo | 4497,5 | 4 |
| | 4494,5 | 4 |
| | 4443,0 | 4 |
| | 4380,0 | 4 |
| | 4370,0 | 4 |
| | 4360,0 | 4 |
| | 4242,0 | 4 |
| | 4241,5 | 4 |
| Violet | 4228,5 | 4 |
| | 4209,5 | 4 |
| | 4209,0 | 4 |
| | 4155,0 | 2 |
| | 4149,0 | 2 |

D'après Soret, les sels de zircone ne paraissent présenter aucune propriété d'absorption élective. Le chlorure de zirconium possède une légère fluorescence bleue.

## § 5. — ÉQUIVALENT DU ZIRCONIUM

D'après la composition des deux fluozirconates de potassium, Berzelius fut porté à admettre pour la zircone la formule $ZrO^3$ et plus tard $Zr^2O^3$. Sans donner aucune raison à l'appui, Gmelin a placé la zircone parmi les protoxydes et proposé la formule ZrO. La formule $ZrO^2$ a été proposée, pour la première fois, par MM. Deville et Troost, qui ont trouvé que la densité de la vapeur du chlorure de zirconium correspond à la formule atomique $ZrCl^4$. L'exactitude de cette formule a été parfaitement prouvée par M. Marignac. Comme résultat de ses brillantes recherches sur la composition des fluosels, il a trouvé que le zirconium est isomorphe avec l'étain, le titane et le silicium. Enfin la détermination de la chaleur spécifique du métal, réalisée par MM. Mixter et Dana, est d'accord avec la formule $ZrO^2$.

L'équivalent du zirconium n'est pas très bien déterminé. En 1824, Berzelius trouva comme moyenne de six déterminations le nombre 44,73. Il avait calciné le sulfate anhydre et dosé le résidu de zircone. Hermann a trouvé, par l'analyse de l'oxychlorure, le nombre 44,76, et Marignac, par l'analyse du fluozirconate de potasse, comme moyenne 45,268, mais il regarde ce nombre comme trop élevé et admet, comme le plus vraisemblable, 45. M. Weibull a trouvé, en 1883, par la méthode employée par Berzelius, comme moyenne de sept déterminations, le nombre 44,765. Enfin l'auteur de ce traité a trouvé par la même méthode, comme moyenne de huit déterminations qu'il n'a pas encore publiées, presque exactement le nombre 45.

## § 6. — OXYDE DE ZIRCONIUM OU ZIRCONE ($ZrO^2$ ou $ZrO^2$)

*Extraction.* — Pour l'obtenir on se sert généralement du minéral zircone, dont les lieux de gisement sont Épailly, en France, Ceylan, Miask (Oural) et Brevig en Norvège, sans compter quelques autres en Amérique.

Ce minéral renferme environ 67 pour 100 de zircone, unie à la silice. Il faut d'abord réduire ce minéral dur en poudre, opération qui s'effectue facilement après qu'on l'a calciné et jeté dans l'eau froide. On a publié des méthodes nombreuses pour l'extraction de la zircone, mais parmi elles il y en a seulement deux qui méritent d'être suivies. La méthode de Marignac est la suivante : La poudre de zircone est d'abord traitée par l'acide chlorhydrique afin de la débarrasser du fer introduit par la pulvérisation dans des mortiers d'acier. On la mélange ensuite avec trois à quatre fois son poids de fluorure acide de potassium ; on chauffe dans une capsule de platine, jusqu'à ce que la masse, qui a d'abord fondu, se concrète et devienne sèche et dure. On chauffe ensuite cette masse, pulvérisée après le refroidissement, dans un creuset de platine et on la porte au rouge. La matière devient alors parfaitement fluide et peut être coulée. Après refroidissement on la réduit en poudre et on la traite par l'eau bouillante qui dissout le fluozirconate de potassium.

Par le refroidissement de la solution filtrée, on obtient ce sel en cristaux, qu'on purifie par quelques cristallisations pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite. Pour en retirer l'oxyde, on le traite avec de l'acide sulfurique et on soumet le sulfate ainsi obtenu à la calcination.

D'après un autre procédé, récemment décrit par M. Weibull, on revêt un creuset réfractaire d'un enduit intérieur de charbon de cornue et d'amidon. On y met un mélange de zircone pulvérisée avec quatre fois son poids de carbonate de soude anhydre. On couvre le creuset et on le chauffe au blanc pendant une heure. Après refroidissement on casse le creuset et on traite le contenu pulvérisé par l'eau. Il se forme alors un dépôt lourd et blanc de zirconate de soude, la silice rentrant en solution. On lave bien le résidu avec de l'eau bouillante et on le chauffe avec un mélange de parties égales d'acide sulfurique et d'eau. La solution faite, on étend d'eau et on ajoute de l'ammoniaque qui précipite l'hydrate de zircone et on porte le tout à l'ébullition. Puis on dissout l'hydrate dans l'acide chlorhydrique et l'on ajoute à la solution parfaitement limpide de l'hyposulfite de soude, et porte à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide ne dégage plus d'acide sulfureux. Par ce procédé, on sépare le fer, qui reste dans la solution. On lave le précipité à l'eau, on le traite par l'acide chlorhydrique et on ajoute à la solution filtrée et bouillante de l'ammoniaque qui précipite l'hydrate. Par la calcination de cet hydrate on obtient l'oxyde pur.

*Propriétés de l'oxyde de zirconium.* — L'oxyde pur forme une poudre blanche ou des fragments durs rayant le verre. Il est infusible et produit au chalumeau à gaz tonnant une lumière extrêmement vive. Pour cette raison, on l'a recommandé pour remplacer la chaux dans la lumière de Drummond (Caron

et Tessié de Mothay). Densité d'après les meilleures déterminations, 5,628 à 5,850. L'oxyde fortement calciné est insoluble dans les acides ; l'acide fluorhydrique même ne l'attaque que très difficilement. On peut l'attaquer en le chauffant longtemps avec de l'acide sulfurique ou en le fondant avec du bisulfate de potassium.

La chaleur spécifique de la zircone est 0,1076 (Nilson et Pettersson).

*Oxyde de zirconium cristallisé.* — MM. Deville et Caron ont obtenu la zircone cristallisée par l'action du fluorure de zirconium sur l'acide borique. Il se forme alors des agrégats dendritiques de petits cristaux, inattaquables par l'acide sulfurique. M. Nordenskiöld a fondu la zircone avec du borax au four à porcelaine. Il a ainsi obtenu des prismes tétragonaux de zircone pure, isomorphes avec la cassitérite, le rutile et la zircone. Densité, 5,71.

*Hydrate de zircone.* — Les alcalis caustiques, même l'ammoniaque, le sulfure d'ammonium et le cyanure de potassium donnent avec les sels de zirconium des précipités gélatineux et volumineux d'hydrate. Séché dans le vide, il possède, d'après M. Paykull, la composition $2ZrO^2,3HO$ ou $ZrO(OH)^2,Zr(OH)^4$. Séché à 80 degrés, il a encore la même composition (Weibull) et à 100 degrés, d'après Berzelius, Paykull et Weibull, il devient $ZrO^2HO$ ou $ZrO(OH)^2$. L'hydrate est insoluble dans les alcalis. Récemment précipité des solutions froides, il est aisément soluble dans les acides, mais il devient moins soluble après des lavages à l'eau bouillante. L'hydrate de zircone possède, comme l'hydrate gélatineux d'alumine, une forte attraction pour les matières organiques.

### § 7. — COMBINAISONS DE L'OXYDE DE ZIRCONIUM AVEC LES BASES

L'oxyde de zirconium possède à un faible degré des caractères acides et il forme avec les bases les plus fortes, c'est-à-dire les alcalis et les terres alcalines, des sels, ou *zirconates*, définis. Ils ont été étudiés surtout par M. Hiortdahl, qui les a obtenus par fusion de la zircone avec des bases ou des chlorures.

*Zirconate de potassium.* — Par la fusion de la zircone avec de la potasse caustique ou du carbonate de potassium, on obtient une masse qui cède à l'eau l'excès de la potasse en laissant un résidu de zirconate dont la composition n'a pas été établie (Berzelius, Knop).

*Zirconate de sodium.* — Dans la fusion de la zircone avec le carbonate de soude il se dégage de l'acide carbonique en quantité correspondante à la formation du sel ortho-zirconate, $ZrO^2,2NaO$ ou $Zr(NaO)^4$. Par l'action de l'eau sur la masse fondue on obtient des lamelles hexagonales de la formule :



$$8ZrO^2,NaO,12HO \text{ ou } 8ZrO^2,Na^2O,12H^2O.$$

Un zirconate de la composition $ZrO^2,NaO$ s'obtient en calcinant un mélange

de zircone et de carbonate de sodium, dans le rapport indiqué par la formule. D'après M. Weybull, ce sel se forme aussi avec un excès de soude. L'eau le décompose.

*Zirconate de calcium.* — Il forme une poudre cristalline et brillante.

*Zirconate de magnésium.* — Par la fusion au blanc d'un mélange de zircone et de chlorure de calcium recouvert de sel ammoniac, on obtient des cristaux rhombiques de zirconate, ainsi que des octaèdres de magnésie.

## § 8. — SULFURE DE ZIRCONIUM

D'après Berzelius, le zirconium amorphe et le soufre se combinent lorsqu'on les chauffe dans un courant d'hydrogène, et la réaction est accompagnée d'une légère incandescence. Le produit est une poudre brune, inattaquable par les solutions alcalines et par les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique, qui le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Les alcalis en fusion le décomposent avec formation de zircone et de sulfure alcalin. Par l'action de la vapeur de sulfure de carbone, M. Fremy a obtenu un produit graphitoïde, que l'acide azotique décompose avec séparation de soufre. M. Paykull a fait sublimer le chlorure de zirconium dans un courant d'hydrogène sulfuré, et il a obtenu ainsi un produit brun qui, chauffé à l'air, brûle et dégage de l'acide sulfureux et laisse un résidu de zircone.

## § 9. — AZOTURE DE ZIRCONIUM

M. Mallet a obtenu accidentellement un azoture de zirconium formé de cristaux cubiques microscopiques d'une couleur jaune, dégageant de l'ammoniaque par la fusion avec de la potasse. Ce composé s'était formé lorsqu'il chauffait du zirconium amorphe avec de l'aluminium dans un creuset de chaux, qui s'était fendu pendant l'opération. Il suit delà que le zirconium peut s'unir à l'azote libre. Chauffé dans un courant d'ammoniaque, le zirconium amorphe donne une poudre gris foncé, qui, fondue avec de la potasse, dégage une quantité considérable d'ammoniaque.

Il se forme aussi des produits contenant de l'azote lorsqu'on chauffe le chlorure de zirconium dans un courant d'ammoniaque, ou du zirconium dans un courant de cyanogène.

## § 10. — CHLORURE DE ZIRCONIUM ($ZrCl^2$ ou $ZrCl^4$)

Il se forme lorsqu'on chauffe un mélange de zircone et de charbon dans un courant de chlore sec. Ce chlorure forme une masse blanche et cristalline, fu-

mant à l'air. Traité par l'eau, il se décompose avec dégagement de chaleur et il se produit de l'oxychlorure.

Le chlorure absorbe, d'après M. Paykull, du gaz ammoniac sec, mais le produit n'a pas une composition constante et il est très peu stable. Cependant il paraît probable qu'il correspond à la formule :



$$ZrCl^2 2AzH^3 \text{ ou } ZrCl^4,4AzH^3.$$

*Chlorure double de zirconium et de sodium* ($ZrCl^2$,NaCl ou $ZrCl^4$,2NaCl). — M. Paykull a obtenu, par la sublimation du chlorure de zirconium sur le chlorure de sodium dans un courant de chlore, un sel double, peu stable, ayant la composition indiquée.

*Chlorure double de zirconium et de potassium* ($ZrCl^2$,KCl ou $ZrCl^4$,2KCl). — M. Weibull a obtenu par la même méthode un sel double fusible, ayant la composition indiquée.

*Chlorure de zirconium et pentachlorure de phosphore* ($4ZrCl^2,PCl^5$ ou $2ZrCl^4,PCl^5$). — Le perchlorure de phosphore s'unit avec le chlorure de zirconium en une masse argentée et cristalline, qui entre en fusion à environ 240 degrés et qu'on peut distiller vers 325 degrés. Le même composé se forme par l'action du perchlorure sur la zircone.

## § 11. — OXYCHLORURE DE ZIRCONIUM ($ZrOCl,8HO$ ou $ZrOCl^2,8H^2O$)

Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution du chlorure ou de l'hydrate dans l'acide chlorhydrique, on obtient par refroidissement de la solution concentrée des prismes incolores radiés d'oxychlorure. Il est très soluble dan l'eau et dans l'alcool. Dans l'acide chlorhydrique il est presque insoluble et par l'addition de l'acide concentré à la solution, on obtient un précipité blanc qui est, d'après M. Paykull, l'oxychlorure avec $6^{1/2}$ HO. Ce composé est peu stable. Les cristaux deviennent opaques à l'air et perdent de l'eau de cristallisation et de l'acide chlorhydrique. Chauffé, l'oxychlorure laisse un résidu blanc de zircone ou de zircone et d'oxychlorure.

Par l'addition d'éther à la solution de l'oxychlorure on obtient un précipité cristallin ayant pour composition :



$$ZrOCl,ZrO^2(HO)^n \text{ ou } ZrOCl(OH),(H^2O)^n.$$

Cet oxychlorure est soluble dans l'eau et se dépose par l'évaporation à l'éta amorphe (Endemann).

Si l'on dissout ce chlorure dans l'alcool et si l'on y ajoute de l'éther, il se forme un oxychlorure encore plus basique, correspondant à la formule $7ZrOCl,9ZrO^2,50HO$. Lorsqu'on tient pendant quelque temps en ébullition la solution de l'oxychlorure, la majeure partie de la zircone se sépare comme une masse gélati-

neuse, qui cède à l'eau bouillante de l'acide chlorhydrique et vers la fin laisse de l'hydrate pur.

MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu en chauffant du chlorure dans un courant d'oxygène un oxychlorure volatil ayant pour composition :



$ZrOCl,ZrCl^3$ ou $ZrOCl^2,ZrCl^4$.

## § 12. — CHLORURES DOUBLES

D'après les recherches de M. Paykull et de M. Weibull, l'oxychlorure de zirconium ne paraît pas former de sels doubles avec les chlorures de potassium, de sodium, de baryum, de zinc, de mercure et d'or.

*Chloroplatinate de zirconium* ($ZrClO,PtCl^2,12HO$ ou $ZrOCl^2,PtCl^4,12H^2O$). — Il a été obtenu par M. Nilson sous la forme de petits prismes, jaunes et microscopiques. Le sel est assez inaltérable à l'air et perd à 100 degrés 6HO.

*Chloroplatinite de zirconium* ($ZrClO,PtCl,8HO$ ou $ZrOCl^2,PtCl^2,8H^2O$). — Par l'évaporation de la solution du sel, M. Nilson a obtenu des prismes en apparence tétragonaux, assez volumineux, qui, dissous dans l'eau à 30 degrés environ, ont donné des aiguilles radiées.

## § 13. — BROMURE DE ZIRCONIUM ($ZrBr^2$ ou $ZrBr^4$)

C'est une masse jaunâtre qu'on obtient de la même manière que le chlorure, auquel il ressemble (Mellis).

## § 14. — OXYBROMURE DE ZIRCONIUM ($ZrOBr,8HO$ ou $ZrOBr^2,8H^2O$)

L'hydrate de la zircone, récemment précipité, se dissout aisément dans l'acide bromhydrique. Il se dissout aussi, mais avec lenteur, dans l'eau bromée. La solution dans l'acide bromhydrique donne, après l'évaporation, des aiguilles ressemblant à l'oxychlorure. La solution de l'oxybromure dégage, pendant l'évaporation, des vapeurs d'acide bromhydrique et laisse une masse gommeuse, soluble dans l'eau et ayant pour composition :



$ZrOBr,ZrO^2,9HO$ ou $ZrOBrOH,4H^2O$.

Par l'ébullition d'une solution étendue de l'oxybromure, on obtient un précipité qui, après des lavages à l'eau chaude, constitue de l'hydrate pur (Weibull).

### § 15. — OXYIODURE DE ZIRCONIUM ($ZrOI,8HO$ ou $ZrOI^2,8H^2O$)

M. Weibull a, en vain, essayé d'obtenir l'iodure anhydre de zirconium de la même manière que le chlorure. En dissolvant l'hydrate dans l'acide iodhyrique il a obtenu un oxyiodure ressemblant à l'oxychlorure, mais peu stable à l'air. Les solutions de ce sel se comportent comme les solutions des oxychlorure et oxybromure.

### § 16. — FLUORURE DE ZIRCONIUM ($ZrFl^2$ ou $ZrFl^4$)

M. Deville a obtenu ce composé en faisant agir le gaz chlorhydrique au rouge sur un mélange de zircone et de fluorure de calcium. Il se forme aussi par l'action du gaz fluorhydrique sur la zircone chauffée. Le fluorure anhydre se présente sous la forme de cristaux transparents, probablement hexagonaux. Il se volatilise au blanc et est insoluble dans l'eau et les acides.

*Fluorure de zirconium hydraté* ($ZrFl^2,3HO$ ou $ZrFl^4,3H^2O$). — On l'obtient par la dissolution de l'hydrate de zircone dans l'acide fluorhydrique, ou en chauffant de l'oxyde de zirconium avec du fluorure d'ammonium et dissolvant la masse fondue dans de l'eau contenant de l'acide fluorhydrique. Par l'évaporation de la solution on obtient des prismes qui appartiennent au système du prisme rhomboïdal doublement oblique :

$$h^1 : m = 151°,38' ; m : t = 108°,18' ; p : m = 120°,6' ;$$
$$p : b^{1/2} = 110°,50' ; p : t = 99°,41'$$ (Marignac).

La solution du sel dans l'eau se trouble bientôt par suite de la formation d'un sel basique amorphe et insoluble. L'ammoniaque produit dans la solution un précipité qui contient du fluor dont il ne peut être complètement débarrassé par des lavages. Si l'on chauffe le fluorure hydraté, il se dégage de l'acide fluorhydrique et il se forme un résidu d'oxyde de zirconium.

Le fluorure se combine avec les fluorures métalliques pour donner des combinaisons cristallisées, analogues aux fluostannates, fluotitanates et fluosilicates, avec lesquels elles sont isomorphes. Ces sels ont été étudiés par M. Marignac. On les obtient en dissolvant le fluorure de zirconium dans l'acide fluorhydrique et ajoutant les oxydes ou carbonates des divers métaux.

### § 17. — FLUOZIRCONATES DE POTASSE

*Fluozirconate neutre* ($KFl,ZrFl^2$ ou $2KFl,ZrFl^4$). — Ce sel a déjà été obtenu par Berzelius. Il se forme lorsqu'on fond de la zircone pulvérisée avec du fluo-

rure acide de potassium. Il constitue des prismes plus ou moins allongés, du système du prisme rhomboïdal droit :

$m : m = 120°,20'$ ; $e^1 : e^1 = 118°,4'$ (Marignac).
Formes : $m$, $g^1$, $b^{1/2}$, $e^1$, $e^2$, $e^4$, avec plusieurs autres.

Chauffé au rouge, il forme une masse pâteuse, qui à l'air humide dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique. 100 parties d'eau dissolvent à 2 degrés 0,781, à 15 degrés 1,41, à 19 degrés 1,69 et à 100 degrés 25 parties du sel. La solution saturée bouillante se prend par le refroidissement en une masse de fines aiguilles.

*Fluozirconate acide* ($KFl,2ZrFl^2,2HO$ ou $KFl,ZrFl^4,H^2O$). — C'est un sel peu stable, qui se forme en présence d'un excès de fluorure de zirconium. Les cristaux, qui sont mal développés, appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique :

$m : m = 131°,42'$ ; $e^1 : e^1 = 119°,0'$ ; $o^1 : p = 60°,1'$ (Marignac).
Formes : $m$, $g^1$, $o^1$, $p$, $e^1$.

Le sel perd de l'eau à 100 degrés et dégage à une température plus élevée de l'acide fluorhydrique.

*Fluozirconate basique* ($3KFl,2ZrFl^2$ ou $3KFl,ZrFl^4$). — Ce sel, obtenu déjà par Berzelius, cristallise, en présence d'un excès de fluorure potassique, en petits octaèdres ou cubo-octaèdres réguliers $a^1$, $p$. Chauffé, le sel décrépite.

## § 18. — FLUOZIRCONATE DE SODIUM ($5NaFl,4ZrFl^2$ ou $5NaFl,2ZrFl^4$)

On l'obtient par double décomposition entre le fluozirconate de potassium et le chlorure de sodium et par l'évaporation de la solution à 50 degrés. Il se forme des masses mamelonnées ou, mais avec difficulté, de petites tables du système du prisme rhomboïdal oblique :

$m : m = 51°,6'$ ; $d^{1/2} : d^{1/2} = 81°,44'$ ; $p : m = 93°,2'$ (Marignac).
Formes : $m$, $p$, $d^{1/2}$, $d^{3/2}$ et autres.

On n'obtient que ce sel, dans quelques rapports que l'on mélange les sels simples. 100 parties d'eau dissolvent, à 18 degrés, 0,387 partis, et, à l'ébullition, 1,67 partie de ce sel.

## § 19. — FLUOZIRCONATES D'AMMONIUM

Il en existe deux, correspondants aux sels de potassium et isomorphes avec eux.

*Sel neutre* ($AzH^4Fl,ZrFl^2$ ou $2AzH^4Fl,ZrFl^4$). — Il forme des cristaux tabu-

laires qui ne subissent aucun changement à 100 degrés. Chauffé plus fort, il donne un résidu de zircone. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 120°,18' ; \; b^{1/2} : b^{1/2} = 120°,30'.$$
Formes : $p$, $h^1$, $g^1$, $m$, $b^{1/2}$, $a^1$.

Les fluozirconates neutres de potassium et d'ammonium sont isomorphes avec l'aragonite et le nitre, mais les fluostannates et les fluotitanates correspondants sont isomorphes avec la calcite et le nitre de soude.

*Sel basique* ($3\,AzH^4Fl,2\,ZrFl^2$ ou $3\,AzH^4Fl,ZrFl^4$). — Il forme des octaèdres ou cubo-octaèdres réguliers $a^1$, $p$, qui ne changent pas à 100 degrés.

## § 20. — FLUOZIRCONATES DE BARYUM, DE STRONTIUM ET DE CALCIUM

Ces sels sont insolubles et on n'a pu les obtenir que mélangés avec les fluorures simples.

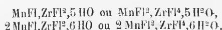
## § 21. — FLUOZIRCONATE DE MAGNÉSIUM ($MgFl,ZrFl^2,5\,HO$ ou $MgFl^2,ZrFl^4,5\,H^2O$)

Il forme de petites tables brillantes, mais à faces courbes, qui appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique. Isomorphe avec le sel correspondant de manganèse.

$$m : m = 59°,0', \; p : m = 107°,30' ; \; p : a^1 = 69°,0' \quad \text{(Marignac)}.$$
Formes : $m$, $p$, $a^1$.

## § 22. — FLUOZIRCONATES DE MANGANÈSE

Il y en a deux :



$MnFl,ZrFl^2,5\,HO$ ou $MnFl^2,ZrFl^4,5\,H^2O$,
$2\,MnFl,ZrFl^2,6\,HO$ ou $2\,MnFl^2,ZrFl^4,6\,H^2O$.

Le premier est isomorphe avec le sel de magnésium et appartient au système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 59°,30' ; \; p : m = 105°,45 ; \; p : d^{1/2} = 110°,0' \quad \text{(Marignac)}.$$
Formes : $m$, $p$, $d^{1/2}$, et plusieurs autres.

Clivage peu net suivant la base $p$.

Le deuxième sel est soluble sans altération dans l'eau, et la solution peut être portée à l'ébullition sans se troubler ; mais si l'on traite le sel cristallisé par

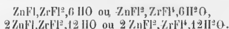
l'eau bouillante, il se décompose et laisse un résidu de fluorure de manganèse.
Il appartient au système du prisme rhomboïdal oblique:

$$m : m = 76°,0' ; p : h^1 = 111°,36', d^{1/2} : d^{1/2} = 79°,28' \quad \text{(Marignac).}$$
Formes : $m, p, h^1, g^1, d^{1/2}, b^{1/2}, o^1$.

Clivage facile suivant la base $p$.

## § 23. — FLUOZIRCONATES DE ZINC

On connaît deux fluozirconates de zinc :


$ZnFl,ZrFl^2,6\,HO$ ou $ZnFl^2,ZrFl^4,6H^2O$,
$2\,ZnFl,ZrFl^2,12\,HO$ ou $2\,ZnFl^2,ZrFl^4,12H^2O$.

Le premier est très soluble et cristallise en prismes isomorphes avec le fluostannate, le fluotitanate et le fluosilicate de zinc, qui ont une composition analogue, ainsi qu'avec le fluoxyniobate et le fluoxymolybdate de zinc : $2ZnFl,NbO^2Fl^3,12\,HO$ et $ZnFl,MoO^2Fl,6\,HO$. Il cristallise dans le système rhomboédrique :

$$p : p = 127°,14' \quad \text{(Marignac).}$$
Formes : $p, e^2$.

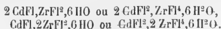
Clivage facile suivant les faces du prisme hexagonal $e^2$.
Le sel bizincique forme des cristaux mâclés et enchevêtrés, isomorphes avec le sel analogue de nickel et appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 109°,50' ; d^{1/2} : d^{1/2} = 109°,50' ; p : m = 100°,37' \quad \text{(Marignac).}$$
Formes : $m, d^{1/2}, p, h^1$.

Le sel se dissout dans l'eau froide, mais la solution se trouble lorsqu'on la porte à l'ébullition.

## § 24. — FLUOZIRCONATES DE CADMIUM

On en connaît deux :


$2\,CdFl,ZrFl^2,6\,HO$ ou $2\,CdFl^2,ZrFl^4,6\,H^2O$,
$CdFl,2ZrFl^2,6\,HO$ ou $CdFl^2,2\,ZrFl^4,6\,H^2O$.

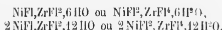
Le premier de ces sels est isomorphe avec le composé analogue du manganèse. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 75°,20' ; p : h' = 110°,44' ; d^{1/2} : d^{1/2} = 79°,50' \quad \text{(Marignac).}$$
Formes : $m, p, h^1, g^1, d^{1/2}, b^{1/2}, o^1$.

L'autre forme des cristaux lamellaires, indéterminables, groupés en éventail.

## § 25. — FLUOZIRCONATES DE NICKEL

Il en existe deux :



$$NiFl,ZrFl^2,6HO \text{ ou } NiFl^2,ZrFl^4,6H^2O,$$
$$2NiFl,ZrFl^2,12HO \text{ ou } 2NiFl^2,ZrFl^4,12H^2O.$$

Le premier, qui est isomorphe avec le sel de zinc et avec les fluostannate et fluosilicate de nickel, forme des cristaux d'une belle couleur verte. Ils appartiennent au système rhomboédrique :

$$p : p = 127°,10' \text{ (Marignac).}$$
Formes : $p$, $e^2$.

Clivage facile suivant $e^2$.

L'autre sel a aussi une belle couleur vert-émeraude et forme des cristaux maclés isomorphes avec le sel analogue de zinc. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$m : m = 81°,27' ; p : h^1 = 106°,8' ; p, d^{1/2} = 131°,56' \text{ (Marignac).}$$
Formes : $m$, $d^{1/2}$, $p$, $h^1$.

Macles très fréquentes.

Leur solution peut être portée à l'ébullition sans se troubler.

## § 26. — FLUOZIRCONATE DE NICKEL ET DE POTASSIUM

Ce sel, qui est très peu soluble, se dépose lorsqu'on mêle les solutions des fluozirconates constituants. Il forme des petits cristaux nets vert pâle, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$m : m = 113°,30' ; p : h^1 = 95°,40' ; d^{1/2} : d^{1/2} = 138°,43' \text{ (Marignac).}$$
Formes : $m$, $p$, $h^1$, $d^{1/2}$, $o^1$, $a^1$, $e^1$, $e^{1/2}$, et plusieurs autres.

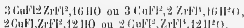
Sa formule est :



$$KFl,NiFl,2ZrFl^2,8HO \text{ ou } 2KFl,NiFl^2,2ZrFl^4,8H^2O.$$

## § 27. — FLUOZIRCONATES DE CUIVRE

On connaît deux fluozirconates de cuivre :



$$3CuFl2ZrFl^2,16HO \text{ ou } 3CuFl^2,2ZrFl^4,16H^2O,$$
$$2CuFl,ZrFl^2,12HO \text{ ou } 2CuFl^2,ZrFl^4,12H^2O.$$

Le sel sesquicuprique forme des tables d'une couleur bleue. L'eau ne le décompose pas. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

$m : m = 85°,38'$ ; $p : h' = 91°,46'$ ; $d^{1/2} : d^{1/2} = 107°,22'$ (Marignac).
Formes : $m$, $p$, $h^1$, $d^{1/2}$, $e^1$, $b^{1/2}$, $a^1$.

L'autre est isomorphe avec les sels analogues de nickel et de zinc. Il se dissout dans l'eau froide, mais la solution se décompose à l'ébullition. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$m : m = 79°,10'$ ; $p : h^1 = 105°,28'$ ; $b^{1/2} : b^{1/2} = 110°,20'$ (Marignac).
Formes : $m$, $p$, $h^1$, $b^{1/2}$, $e^1$.

## § 28. — FLUOSILICATE DE ZIRCONIUM

L'hydrate de zircone, récemment précipité, se dissout complètement, mais avec lenteur, dans l'acide fluosilicique. Par l'évaporation dans le vide, on obtient une masse de cristaux minces et brillants. La solution dégage toujours des vapeurs acides ; après quelque temps il s'est formé un résidu amorphe, dont la teneur en zirconium paraît correspondre à la formule : $ZrOFl,SiFl^2$ ou $ZrOFl^2,SiFl^4$ (Weibull).

## § 29. — CYANURE DE ZIRCONIUM

Il ne paraît pas exister à l'état isolé. Le cyanure de potassium produit dans la solution de l'oxychlorure un précipité blanc, probablement d'hydrate.

*Ferrocyanure de zirconium* ($2ZrOC^2Az,FeC^2Az,nHO$ ou $(ZrO)^2(CAz)^6Fe, nH^2O$). — Le ferrocyanure de potassium donne avec les solutions neutres des sels de zirconium des précipités blancs ou verdâtres, très divisés. Le produit est décomposé avec difficulté par les acides, mais les alcalis le décomposent facilement (Weibull). M. Hornberger donne la formule $Fe^2(C^2Az)^6 3Zr(C^2Az)^2$ (!).

*Platinocyanure de zirconium.* — Après l'évaporation de la solution, mélange du sel de baryum avec le sulfate de zirconium, il reste une masse rougeâtre que l'eau décompose en hydrate de zirconium et en acide platinocyanique libre (Weibull).

## § 30. — SULFOCYANATE DE ZIRCONIUM

Par la double décomposition du sulfocyanate de baryum et du sulfate de zirconium, M. Hornberger a obtenu une solution qui dépose une poudre jaune et, après filtration et évaporation, un résidu renfermant en moyenne 43,10 pour

100 de zirconium, d'où il conclut que ce produit constitue le composé $ZrC^2AzS^2$ (!).

## SELS OXYGÉNÉS DU ZIRCONIUM

### § 31. — SULFITE DE ZIRCONIUM

Une solution d'acide sulfureux n'attaque l'hydrate de zircone qu'avec difficulté, et Berthier a fondé sur ce fait une méthode de séparation de la zircone et de l'oxyde de fer. La solution de l'oxychlorure donne, avec les sulfites de potasse et de soude, un précipité blanc de sulfite basique qui, récemment précipité, se dissout dans la solution d'acide sulfureux et plus facilement dans les acides forts. La solution dans l'acide sulfureux se décompose à l'ébullition et se trouble. Par l'addition de sulfite d'ammonium à la solution d'un sel de zirconium, on obtient un précipité qui se dissout dans un excès du dernier sel. Dans cette solution, les alcalis caustiques ne déterminent aucun précipité (Hermann). Si l'on chauffe la solution, il se forme un précipité. Le précipité qu'on obtient avec des sulfites alcalins forme, après dessiccation, des fragments porcellanoïdes, renfermant, sauf l'eau, $2ZrO^2,SO^3$ ou $(ZrO.OH)^2SO^3$ (Weibull).

### § 32. — HYPOSULFITE DE ZIRCONIUM

Si l'on ajoute des cristaux d'hyposulfite de soude à une solution froide d'oxychlorure, on obtient un mélange de soufre et d'un hyposulfite basique, probablement $2ZrO^2,S^2O^2,(HO)^n$ ou $(ZrOOH)^2S^2O^3,(H^2O)^n$. Si l'on porte la solution d'un sel de zirconium à l'ébullition, et si l'on ajoute de l'hyposulfite, il se forme un dépôt de sulfite basique de zirconium mélangé de soufre, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

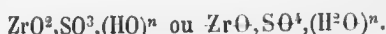
### § 33. — SULFATES DE ZIRCONIUM

*Sulfate neutre* $(ZrO^2,(SO^3)^2,4HO$ ou $Zr2SO^4,4H^2O)$. — On l'obtient si l'on chauffe de la zircone pulvérisée avec de l'acide sulfurique concentré. Après l'évaporation de l'excès d'acide, il reste une masse blanche qui se dissout aisément, mais avec lenteur, dans l'eau froide. Par l'évaporation de la solution, acidulée avec de l'acide sulfurique, on obtient des croûtes blanches et mamelonnées. D'une solution contenant un assez grand excès d'acide sulfurique, il se dépose en petits prismes hexagonaux. La solution du sel neutre dans l'eau contenant de l'acide libre donne, après concentration, une masse amorphe et gommeuse. L'alcool décompose le sel en sels basiques et acide libre. Chauffé, le sel se boursoufle comme l'alun et perd à 110 degrés 3HO. Le quatrième équivalent d'eau se dégage à 250 degrés. Chauffé au rouge, le sulfate perd avec faci-

lité la majeure partie de son acide sulfurique et, à une température plus élevée, il se décompose complètement, laissant un résidu de zircone pure (Paykull, Weibull).

*Sulfates basiques.* — Le sulfate neutre se décompose facilement, en présence de l'eau, en sels basiques et en acide libre. Cette décomposition est provoquée par l'addition d'alcool ou de sulfate neutre de potassium. Dans le dernier cas, il se forme du bisulfate de potasse. Il est facile de comprendre que les sels basiques doivent présenter une grande variété de composition, et il n'est pas toujours possible de décider si l'on a affaire à des composés définis ou à des mélanges. Plusieurs des sels basiques sont solubles dans l'eau, quelques-uns sont aussi cristallisables.

Si l'on sature là solution concentrée du sulfate neutre par de l'hydrate de zircone, on obtient par l'évaporation un résidu gommeux, qui est facilement soluble dans l'eau. Sa composition est, d'après Berzelius :



$ZrO^2,SO^3,(HO)^n$ ou $ZrO,SO^4,(H^2O)^n$.

Ce sel est décomposé par une grande quantité d'eau, et il se forme alors un sel basique insoluble. Chauffé, le sel perd de l'eau avec boursouflement.

D'une solution d'hydrate de zircone dans le sulfate neutre, M. Paykull a obtenu des agrégats mamelonnés et cristallins de composition :



$3ZrO^2 4SO^3,15HO$ ou $3ZrO^2,4SO^3,15H^2O$.

L'eau mère de ce composé lui a donné un autre sel basique cristallisé :



$6ZrO^2 7SO^3,19HO$ ou $6ZrO^2,7SO^3,19H^2O$.

L'eau mère de ce sel n'a plus déposé de sels cristallins. Mélangée avec une grande quantité d'eau, elle a donné naissance à un sel basique pulvérulent de la composition :



$3ZrO^2 2SO^3,12HO$ ou $3ZrO^2,2SO^3,12H^2O$.

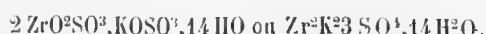
Le même sel basique a été obtenu par M. Weibull, en portant à l'ébullition la solution de l'oxychlorure, mélangée avec de l'acide sulfurique.

Par l'addition d'alcool à la solution du sulfate neutre, M. Endemann a obtenu un sel basique soluble dans une petite quantité d'eau, mais décomposable par une plus grande quantité. Ce sel basique contenait de la zircone et de l'acide sulfurique dans la proposition de $7ZrO^2$ à $6SO^3$. Ce sulfate cède à l'eau des sulfates solubles, et il se forme vers la fin le sel $2ZrO^2,SO^3$ (Weibull). Un sel basique de la même composition a été analysé par M. Warren, qui l'a obtenu par l'action de l'eau sur le sel basique, que donne le sulfate neutre par l'addition de sulfate potassique (voy. le suivant).

Par l'addition de sulfate de potassium à la solution de sulfate de zirconium,

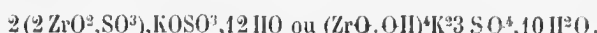
il se forme un sel double, qui se décompose par l'eau et dépose des sels basiques contenant de la potasse.

M. Paykull a obtenu un sel double en cristaux microscopiques, ayant la formule :



$$2\,ZrO^2SO^3,KOSO^3,14\,HO \text{ ou } Zr^2K^2 3\,SO^4,14\,H^2O.$$

Il mélangeait pour cela 5$^{gr}$,7 de sulfate neutre de zirconium et 11$^{gr}$,4 de sulfate de potassium dissous dans 1 litre. La solution d'abord limpide, dépose, après quelques jours, ledit sel double. En employant les deux sels dans des rapports différents et dissous dans des quantités d'eau différentes, il a obtenu des produits d'une composition variable, ce qui était à prévoir. Si l'on porte à l'ébullition les solutions mélangées, on obtient un précipité dont la composition, d'après M. Paykull, correspond à la formule :



$$2(2\,ZrO^2,SO^3),KOSO^3,12\,HO \text{ ou } (ZrO.OH)^4K^2 3\,SO^4,10\,H^2O.$$

En opérant de la même manière, Berzelius a obtenu le sel $3\,ZrO^2,SO^3$.

## § 34. — CHLORATE DE ZIRCONIUM

Par la double décomposition entre le chlorate de baryum et le sulfate de zirconium, M. Weibull a obtenu une solution, qui, évaporée dans le vide sur de la potasse caustique, déposa des aiguilles minces, très solubles dans l'eau. L'eau mère dégagea des vapeurs acides. Il paraît probable que le sel obtenu avait pour composition :



$$ZrO^2,ClO^5,6\,HO \text{ ou } ZrO(ClO^3)^2,6\,H^2O.$$

## § 35. — IODATE ET PERIODATE DE ZIRCONIUM

Par l'addition d'acide iodique ou periodique à la solution de l'oxychlorure, il se forme des précipités insolubles.

## § 36. — SÉLÉNITES DE ZIRCONIUM

*Sélénite neutre* ($ZrO^2,2\,SeO^2$ ou $Zr(SeO^3)^2$). — Il a été obtenu par M. Nilson en chauffant à 60 degrés le sel basique (2) avec un grand excès d'acide sélénieux. Le sel forme des cristaux microscopiques. Traité par une quantité moins considérable d'acide sélénieux, le sel basique donne le sélénite neutre avec 1 équiv. HO.

*Sélénites basiques.* — On en connaît deux :

(1) $ZrO^2,SeO^2,2\,HO$ ou $ZrOSeO^3,2\,H^2O$,

(2) $4\,ZrO^2,3\,SeO^2,18\,HO$ ou $(ZrO.OH)^2(ZrO)^2 3\,SeO^3,17\,H^2O$.

Le sel (1) a été obtenu par M. Weibull par l'addition d'acide sélénieux à la solution d'un sel de zirconium. L'autre sel a été préparé par M. Nilson, qui a précipité l'oxychlorure de zirconium avec du sélénite de soude. Tous deux forment des poudres amorphes et blanches.

## § 37. — SÉLÉNIATES DE ZIRCONIUM

*Sel neutre* ($ZrO^2,2SeO^3,4HO$ ou $ZrO_2 SeO^4,4H^2O$). — Il cristallise en tables hexagonales, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide sélénique libre. Chauffé à 100 degrés, il perd 3 HO, et le quatrième équivalent vers 120 — 130 degrés (Weibull).

*Sel basique.* — Le sel précédent donne, avec une petite quantité d'eau, une solution limpide qui, par l'addition d'une grande quantité d'eau bouillante, se trouble et dépose des sels basiques.

## § 38. — AZOTATES DE ZIRCONIUM

*Sel neutre* ($ZrO^2,2AzO^5,5HO$ ou $Zr4AzO^3,5H^2O$). — La solution de l'hydrate de zirconium dans l'acide azotique dépose, par évaporation dans le vide, sur de la potasse caustique, des feuillets irréguliers, très solubles et fumant à l'air (Paykull, Weibull).

*Sels basiques.* — Par l'évaporation, à 75 degrés, de la solution de l'hydrate dans l'acide azotique ou du sel neutre, on obtient une poudre blanche soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce produit possède la composition $ZrO^2,AzO^5,2HO$ ou $(ZrO)2AzO^3,2H^2O$. Lorsqu'on évapore à plusieurs reprises la solution du sel neutre, on obtient finalement une masse vitreuse qui donne, avec l'eau, une solution opalescente. Ce sel basique a pour composition : $2ZrO^2,AzO^5,HO$ ou $(ZrO.OH)AzO^3$ (Weibull).

## § 39. — ORTHOPHOSPHATES DE ZIRCONIUM

On connaît les suivants :

(1) $ZrO^2,PO^5,2HO$ ou $ZrO,2PO(OH)^2$,
(2) $5ZrO^2,4PO^5,8HO$ ou $5ZrO^2,4P^2O^5,8H^2O$,
(3) $3ZrO^2,2PO^5,5HO$ ou $3ZrO^2,2P^2O^5,5H^2O$,
(4) $5ZrO^2,3PO^5,9HO$ ou $5ZrO^2,3P^2O^5,9H^2O$.

Le premier de ces phosphates se forme par l'addition d'une solution d'orthophosphate disodique à la solution acidulée de l'oxychlorure. C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique et dans un excès de phosphate

de soude, un peu soluble dans l'acide chlorhydrique, plus facilement dans l'acide sulfurique. On obtient le même sel lorsqu'on précipite l'oxychlorure de zirconium par de l'acide phosphorique libre. L'addition du phosphate de soude à la solution de l'oxychlorure, a donné à M. Paykull le sel 2, qui n'est peut-être qu'un mélange du sel précédent et du sel 3. Le sel 1 obtenu à l'aide de l'acide phosphorique libre cède à l'eau de l'acide et, après des lavages prolongés, le résidu constitue le sel 3, qu'on obtient aussi par l'orthophosphate de soude et un excès du sel de zirconium. Le phosphate 4 s'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique le précipité obtenu par l'oxychlorure et le phosphate sodique et en lavant le résidu avec de l'eau bouillante. Tous ces phosphates sont des poudres blanches et amorphes. Ils ont été étudiés par M. Weibull.

### § 40. — PHOSPHATE DE ZIRCONIUM ET DE SODIUM

Par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'oxyde de zirconium, on obtient un verre qui, traité par l'acide chlorhydrique étendu, se dissout en laissant un résidu de cristaux brillants et microscopiques de densité 3,12 à 3,14 (Wunder, Knop). D'après les analyses de M. Knop on peut, selon M. Kraut, calculer la formule suivante :



$$4ZrO^2,NaO,3PO^5 \text{ ou } Zr^2Na3PO^4.$$

### § 41. — PYROPHOSPHATE DE ZIRCONIUM

En fondant de la zircone avec de l'acide phosphorique glacial, M. Knop a obtenu un produit cristallin, probablement $ZrO^2,PO^5$ ou, en not. atom., $Zr^2P^2O^7$.

Si l'on ajoute une solution de sulfate de zirconium à la solution de pyrophosphate sodique, on obtient un précipité blanc et amorphe, dont la composition est, d'après M. Weibull :



$$ZrO^2,PO^5,1^{1/2}HO \text{ ou } ZrP^2O^7,1^{1/2}H^2O.$$

### § 42. — ARSÉNIATES DE ZIRCONIUM

Le *sel* $3ZrO^2,2AsO^5,5HO$ ou $4(ZrO.H,AsO^4)3H^2O$ se précipite comme une poudre blanche et volumineuse si l'on ajoute la solution acidulée de l'oxychlorure à une solution d'arséniate de soude (Weibull).

Le *sel* $2(ZrO^2,AsO^5),5HO$ ou $(ZrO)^3H^6 4AsO^4,2H^2O$ a été analysé par M. Paykull, qui l'a obtenu en précipitant la solution de sulfate de zirconium par l'arséniate disodique. C'est un précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

## § 43. — SILICATES DE ZIRCONIUM

*Orthosilicate de zirconium* ($ZrO^2,SiO^2$ ou $ZrSiO^4$). — Il se trouve dans la nature. C'est le minéral zircon, dont les variétés, l'hyacinthe et le jargon, sont appréciées comme pierres précieuses. Il a été produit artificiellement par l'action du fluorure de silicium sur la zircone (Deville et Caron) ou par l'action du chlorure de silicium sur la zircone (Daubrée, Troost, Hautefeuille). Le zircon cristallise dans le système du prisme droit à base carrée.

$a^2 : a^2 = 114°,44'$.
Formes habituelles : $m$, $b^1$, $h^1$, $b^{1/2}$, $b^{1/3}$, $b^2$, $a^2$.

Clivage assez net suivant $m$ et $b^1$.

Dureté, 7,5 ; densité, 4,0 — 4,7.

L'örstedtite n'est qu'un zircon qui a subi quelque altération. L'auerbachite contient $2ZrO^2 3SiO^2$, mais est isomorphe avec le zircon, ce qui prouve que la zircone et la silice sont isomorphes.

*Bisilicate de zirconium.* — Il paraît se trouver dans le *kataplejite* combiné avec du bisilicate de sodium et de calcium, $ZrO^2 2SiO^2,NaOSiO^2,2HO$ ou $ZrNa,3SiO^3,2H^2O$. C'est un minéral rare, d'une couleur jaune sale. Il cristallise dans le système hexagonal.

$p : b^1 = 122°,26'$ (Sjörgren).
Formes : $p$, $m$, $b^1$, $b^2$, $b^{1/2}$.

Macles avec plan d'assemblage $b^1$ et $b^{1/2}$.

Plan de jonction suivant $p$ ; clivage parfait suivant $m$, assez net suivant $b^1$, très difficile suivant $b^2$.

Dureté, 6 ; densité, 2,8. Aisément fusible et attaquable par les acides.

La *wöhlerite* paraît être un mélange isomorphe des bisilicate et bizirconate de calcium et de sodium avec des niobates de mêmes métaux.

$$\left\{\begin{array}{l} 9ROSiO^2 \\ 3ROZrO^2 \\ RONbO^5 \end{array}\right. \begin{array}{c} \text{ou} \\ \text{ou} \\ \text{ou} \end{array} \left\{\begin{array}{l} 9RSiO^3. \\ 3RZrO^2. \\ R2NbO^3. \end{array}\right.$$

Ce minéral appartient au système du prisme rhomboïdal droit.

$m : m = 90°,16'$ ; $b^1 : m = 109°,33'$ (Des Cloizeaux).
Formes les plus habituelles sont : $m$, $h'$, $g^1$, $h^2$, $g^2$, $a^1$, $e^1$.

Clivage net et assez facile suivant $m$.

Dureté, 5,6 ; densité, 3,41. Couleur jaune. Fusible au chalumeau. Décomposable par les acides.

L'*eudialythe* est un minéral qui paraît avoir pour composition : $4(NaCa)OSiO^2,ZrO^2 2SiO^2$ ou $4RSiO^3,Zr2SiO^3$. Elle cristallise dans le système rhomboédrique.

$p : p = 73°,30'$ (Des Cloizeaux).
Les formes : $d^1$, $a^1$, $a^2$, $p$, $e^1$, $e^2$, $b^1$, $d^2$.

Clivage net suivant $a^1$, difficile suivant $a^2$ et $d^1$.

Dureté, 5-5,5. Densité, 2,84-2,95. L'eudialithe est aisément fusible et décomposable par les acides. L'*eucolithe* ne paraît être qu'une variété de l'eudialithe.

Le silicate double de zircone et de soude, que M. Mellis prétend avoir obtenu par la fusion du zircon avec de la soude, est probablement le zirconate de sodium impur.

## § 44. — CARBONATE DE ZIRCONIUM ($3ZrO^2,CO^2,8HO$ ou $3ZrO^2,CO^2,8H^2O$)

L'hydrate de zirconium attire l'acide carbônique de l'air. Par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate, en suspension dans l'eau, on obtient un sel de la composition indiquée. Le même sel s'obtient en précipitant des sels de zirconium par les carbonates alcalins.

L'hydrate de zircone récemment préparé se dissout dans le carbonate d'ammoniaque, mais non pas dans les carbonates des autres alcalis. Si l'on ajoute une solution d'un sel de zirconium aux solutions de carbonates alcalins, le précipité d'abord formé se dissout. La solution, portée à l'ébullition, dépose la majeure partie de la zircone dissoute. Les bicarbonates alcalins exercent une action dissolvante plus énergique que les carbonates neutres.

## § 45. — CHROMATE DE ZIRCONIUM

L'acide chromique en solution donne avec l'oxychlorure de zirconium un précipité jaune, que l'eau décompose en mettant de l'acide chromique en liberté (Weibull).

## § 46. — ACÉTATE DE ZIRCONIUM

L'hydrate de zirconium se dissout avec facilité dans l'acide acétique. Il reste après évaporation de la solution une masse transparente et vitreuse, qui sent l'acide acétique et a, d'après M. Weibull, la composition $2ZrO^2,C^4H^3O^3,3HO$ ou $ZrO.OH,C^2H^3O^2,H^2O$.

## § 47. — FORMIATE DE ZIRCONIUM

L'acide formique dissout l'hydrate de zircone à 70 ou 80 degrés, mais il ne paraît pas possible de retirer de la solution un produit cristallisable.

## § 48. — OXALATES DE ZIRCONIUM

*Sel* $ZrO^2,C^2O^3,2HO$ ou $ZrO,C^2O^4,2H^2O$. — Lorsqu'on ajoute, par petites portions, une solution d'acide oxalique à la solution de l'oxychlorure de zirconium, il se forme un précipité, qui disparaît lorsqu'on agite. Avec une plus grande quantité d'acide oxalique, on obtient un précipité qui ne se dissout plus. On n'obtient pas de cette manière la totalité de la zircone précipitée, une certaine quantité restant dissoute dans l'acide chlorhydrique formé par la réaction. Par l'addition d'un excès d'acide oxalique, le précipité se dissout complètement. L'oxalate d'ammonium se comporte de la même manière : le précipité formé d'abord se dissout avec formation d'un sel double et soluble. L'hydrate de zircone se dissout aussi sans difficulté, lorsqu'il a été précipité récemment, dans l'acide oxalique.

L'oxalate est un précipité blanc et amorphe, insoluble dans l'eau froide. Il est très soluble dans les acides (Weibull).

*Sel* $2(ZrO^2C^2O^3)ZrO^22C^2O^3,5HO$ ou $2ZrOC^2O^4,Zr2C^2O^4,5H^2O$. — On l'obtient lorsqu'on dissout l'oxalate précédent dans la plus petite quantité d'acide oxalique possible. Il forme, après l'évaporation de la solution, une masse visqueuse et très hygroscopique (Weibull).

## § 49. — OXALATES DOUBLES

*Oxalate double de zirconium et de potassium* ($ZrO^22C^2O^3,2KOC^2O^3,4HO$ ou $ZrK^44C^2O^4,4H^2O$). — Il a été obtenu par dissolution de l'oxalate basique dans le bioxalate de potassium (Paykull).

*Oxalate double de zirconium et de sodium* ($ZrO^22C^2O^3,2NaOC^2O^3,3HO$ ou $ZrNa^44C^2O^4,3H^2O$). — M. Paykull l'a obtenu par dissolution de l'hydrate de zirconium dans le bioxalate de sodium. Il forme des petits cristaux.

*Oxalate double de zirconium et d'ammonium* ($ZrO^22C^2O^3,2AzH^4OC^2O^3$, 3 à 4 HO ou $Zr(AzH^4)^44C^2O^4$, 3 à 4 $H^2O$). — Il se dépose en octaèdres qui deviennent opaques à l'air (Paykull).

## § 50. — TARTRATE DE ZIRCONIUM

Une solution chaude et concentrée d'acide tartrique dissout l'hydrate de zirconium, mais avec difficulté. Dans les solutions des bitartrates, il est au contraire insoluble. Par addition d'acide tartrique à la solution d'un sel de zirconium, on obtient un précipité blanc et amorphe, soluble dans les acides et dans les alcalis. C'est un sel basique, auquel l'eau enlève de l'acide tartrique. Il paraît probable qu'il a pour composition $4ZrO^2,C^8H^4O^{10},nHO$ ou $ZrOC^4H^4O^6$,

$ZrO(OH)^2$. La solution de ce sel dans la potasse paraît contenir $2KO, C^8H^4O^{10}6ZrO^2, C^8H^4O^{10}$ ou $K^2ZrO2C^4H^4O^6, 2ZrO(OH)^2$ (Weibull). Voyez aussi mémoire de M. Hornberger.

### SULFOSELS DE ZIRCONIUM

D'après Berzelius, les sulfosels de zirconium sont en général peu solubles ou insolubles. Après dessiccation ils ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu.

Le sulfarséniate et le sulfoarsénite sont décrits comme des précipités orangés.

## CARACTÈRES DES SELS DE ZIRCONIUM

Les sels de zirconium sont en partie solubles, en partie insolubles. Les derniers se décomposent par les acides. Ils sont en général incolores ou blancs. La saveur des sels solubles est acide. Les solutions colorent le papier de curcuma en rouge orangé. Les sels qui contiennent des acides volatils laissent par grillage un résidu de zircone.

L'*ammoniaque*, la *potasse*, la *soude* et le *sulfure d'ammonium* précipitent des sels de zirconium l'hydrate sous forme d'un précipité volumineux et gélatineux, insoluble dans un excès de réactif. En présence de l'acide tartrique, il ne se forme pas de précipité. Le précipité obtenu avec la potasse ou avec la soude renferme une petite quantité d'alcali qu'on ne peut séparer par des lavages.

Les *carbonates alcalins* et les *bicarbonates* déterminent la précipitation du carbonate basique, parfaitement soluble dans un excès des réactifs, pourvu que les sels de zirconium ne soient pas mélangés avec des sels d'autres oxydes. En ce cas une partie de la zircone reste indissoute.

L'*acide oxalique* et les *oxalates solubles* ne donnent aucun précipité dans des solutions acides, mais ils produisent dans les solutions neutres un précipité blanc, qui se dissout dans un excès d'acide oxalique.

Le *ferrocyanure de potassium* détermine la formation d'un précipité jaune verdâtre. Le ferricyanure ne produit aucune réaction.

Le *sulfate neutre de potasse* en excès produit un précipité blanc, souvent cristallin, de sulfates basiques, contenant des quantités variables d'alcali.

Le *sulfate de sodium* ne précipite pas les sels de zirconium.

L'*hyposulfite de soude* précipite, mais incomplètement, des solutions bouillantes de sels de zirconium un mélange de soufre et de sulfite basique.

Le *succinate d'ammonium* donne un précipité blanc.

L'infusion de noix de galle produit un précipité gélatineux jaunâtre, soluble dans un excès de réactif.

### RÉACTIONS DES COMPOSÉS DU ZIRCONIUM AU CHALUMEAU

La zircone émet une lumière blanche, lorsqu'on la chauffe sur le charbon. Humectée avec la solution de cobalt, la zircone prend par la calcination une couleur violette.

Les perles de borax et du sel de phosphore dissolvent la zircone sans se colorer. Après saturation les perles froides sont opaques.

## DOSAGE ET SÉPARATION DU ZIRCONIUM

On dose le zirconium sous forme d'oxyde. Toutes les combinaisons de ce métal avec des acides volatils donnent par un grillage de l'oxyde.

Les sels des acides non volatils peuvent être analysés de diverses manières. Les phosphates sont décomposés par la fusion avec un excès de soude qui s'empare de l'acide phosphorique. Les silicates peuvent être décomposés par les acides (l'eucolite, wöhlérite, etc.), ou par la fusion avec des alcalis et traitement du résidu par l'acide chlorhydrique.

Les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré peuvent être séparés par ce réactif. La séparation des alcalis et des terres alcalines s'effectue par l'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium; des terres alcalines seules, par l'acide sulfurique. La meilleure manière de séparer les terres rares consiste à les précipiter avec de l'acide oxalique en excès. Cette méthode n'est pas applicable pour la séparation du glucinium.

La glucine et l'alumine peuvent être séparées à l'aide des alcalis fixes et caustiques. Pour la séparation du fer, on peut précipiter la zircone avec de l'hyposulfite de soude ou bien le sulfure de fer par le sulfure d'ammonium en présence de l'acide tartrique. La séparation de la zircone de l'acide titanique est presque impossible à effectuer d'une manière satisfaisante. Hermann (1) propose le carbonate d'ammonium pour cette séparation.

(1) *Journal für prakt. Chemie*, XCVII, 337.

## BIBLIOGRAPHIE

Berlin. — Quelques remarques sur la zircone. — *Journ. für prakt. Chem.*, LVIII, 145 (1853).

Berthemot. — Mémoire pour servir à l'histoire des bromures. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIV, 393 (1830).

Berthier. — Sur la préparation de la zircone et du titane. *Ann. de chim. et de phys.*, L, 362 (1832).

Berzelius. — Recherches sur l'acide fluorhydrique. *Kongl. Sv. Vet. Akad. Handlingar*, 1824. 295.

— Traité de chimie. Édit. V allemande.

Brusch. — Sur une réaction de la zircone. *Journ. für prakt. Chemie*, LXII, 7 (1854).

Caron. — De la composition du mélange gazeux servant à la lumière oxhydrique et d'une nouvelle matière remplaçant la magnésie. *Comptes rendus*, LXVI, 1040 (1868).

Church. — Recherches micro-spectroscopiques. *Intellectual observer*, 1866, 291.

Deville. — Des sesqui-fluorures métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIX, 79 (1857).

Deville et Caron. — Nouveau mode de production à l'état cristallisé d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 104 (1858). — *Comptes rendus*, LXVI, 764 (1858).

Deville et Troost. — Sur la densité de vapeur d'un certain nombre de matières minérales. *Comptes rendus*, XLV, 824 (1857).

Endemann. — Sels basiques solubles de la zircone. *Journ. für prakt. Chem.*, CXIX, 209 (1875).

Forbes. — Examen chimique du jargon oriental. *Chemical News*, XIX, 277 (1869).

Franz. — Sur le zirconium. *Deutsch. Gesellsch.*, III, 58 (1870).

Fremy. — Recherches sur les sulfures décomposables par l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVIII, 326 (1853).

Gmelin-Kraut. — Handbuch der Chemie (1881).

Hermann. — Recherches sur la zircone. *Journ für prakt. Chemie*, XXXI, 75 (1844).

— La norine existe-t-elle? *Journ. für prakt. Chemie*, XCVII, 321 (1866).

Hiortdahal. — Action de la zircone sur les carbonates alcalins. *Comptes rendus*, LXI, 175 (1865).

— Recherches sur l'action de la zircone sur les carbonates et sur les chlorures alcalins. *Comptes rendus*, LXI, 213 (1865).

Hornberger. — Quelques observations sur la zircone. *Ann. der Chem.*, CLXXXI, 232 (1876). *Bull. Soc. chim.* [2], XXVI, 493.

Klaproth. — Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, 1, 203 (1795).

Knop. — Recherches sur quelques corps cristallisés dans le borax et dans le sel de phosphore. *Ann. der Chem.*, CLIX, 44 (1871).

Lévu et Bourgeois. — Sur la forme cristalline de la zircone et sur les déductions à en tirer pour la détermination qualitative du zircon. *Comptes rendus*, XCIV, 812 (1882).

Mallet. — Sur l'azoture de zirconium. *Ann. der Chem.*, CXIII, 362 (1860).

Mellis. — A la connaissance du zirconium. *Zeitschrift für Chemie* [2], VI, 296 (1870).

Mixter et Dana. — Chaleur spécifique du zirconium. *Ann. der Chem.*, CLXIX, 388 (1873).

Marignac. — Recherches chimiques et cristallographiques sur les fluozirconates. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LX, 257, (1860).

Nilson. — Recherches sur les sélénites. *Acta Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], IX, 2 (1875).

— Recherches sur les chlorosels et sur les azotites doubles de platine. *Acta Soc. Scientiar. Upsaliensis*, 1877, n° 15, 7, 45.

Nilson et Pettersson. — Sur la chaleur et le volume spécifiques des oxydes et des sulfates des terres rares. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhanlingar*, 1880, n° 6, 45.

Nordenskiöld. — Sur la forme cristalline de quelques oxydes. *Ofversigöt of Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1860, n° 9, 439.

Nylander. — Contributions à la connaissance de la zircone. *Lunds Universitets Arsskrift*, 1864, n° 2.

Paykull. — Sur quelques composés de zirconium. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vet. Akad. Forhandlingar*, 1873, n° 6, 24 et 1878, n° 7, 53.

Sjögren. — Recherches chimiques sur la kataplejite. *Journ. für prakt. Chemie*, LV, 298 (1852).
Sorby. — Un nouvel élément, qui accompagne le zirconium. *Chemical News*, XIX, 121 (1869)
— Sur quelques spectres remarquables des composés de zirconium et de l'oxyde de l'urane. *Chemical News*, XXI, 73 (1870).
Soret. — Sur l'absorption des rayons ultra-violets. *Arch. des sc. phys. et nat.* [3], IV, 92 (1880).
Svanberg. — Terres nouvelles dans la zircone. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1845, 34.
— Sur l'eudialyte. *Loc. cit.*, p. 37.
Tessié de Mothay. — Lumière de zirconium. *Chemical News*, XVIII, 276 (1868).
Thalén. — Sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Acta Soc. Scien. Upsaliensis* [3], VI (1868).
Troost. — Recherches sur le zirconium. *Comptes rendus*, LXI, 109 (1865).
— Sur les sous-chlorures et oxychlorures de silicium. *Comptes rendus*, LXXIII, 570 (1871).
Troost et Hautefeuille. — Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium et du zirconium. *Comptes rendus*, LXXIII, 620 (1861).
Warren. — Sur quelques combinaisons de la zircone et de l'acide titanique. *Ann. de Poggend.*, CII, 449 (1857).
Weibull. — Sur le zirconium et ses composés. *Lunds universitets Arsskrift*, 1883.

# LE THORIUM

## ET SES COMPOSÉS

PAR

**P.-T. CLEVE**

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède).

---

Équivalent : Th. = 116,5. Poids atomique : Th. = 233

### § 1. — HISTORIQUE

En soumettant à l'analyse quelques minéraux rares provenant des environs de Fahlun (Suède), Berzelius y trouva, en 1818, un corps qu'il supposait contenir l'oxyde d'un métal inconnu, auquel il assigna provisoirement le nom d thorium. Quelques années plus tard, il reconnut dans cette matière le phosphate d'yttrium. Lorsque, à quelques années de là, en 1828, il découvrit un nouvel élément dans un minéral rare, trouvé par Esmark dans les environs de Brewig (Norvège), il lui donna définitivement le nom de thorium.

Le thorium fut, à deux reprises, méconnu comme tel, et pris pour un nouvel élément. Bergemann en 1851 annonça la découverte d'un nouveau métal qu'il nomma *donarium*, mais dont l'identité avec le thorium fut reconnue par Damour, Berlin et par Bergemann lui-même.

Une confusion semblable fut faite en 1862 par M. Bahr, qui croyait avoir découvert un nouvel élément, le *wasium*, mais dont il reconnut peu après la véritable nature.

### § 2. — ÉTAT NATUREL

Le thorium est un des éléments les plus rares. Il se trouve dans plusieurs silicates rares. La thorite et sa variété orangée, l'orangite, renferment 49 à 74 pour 100 de thorine. On a trouvé quelques centièmes de thorine dans un cer-

tain nombre de variétés de l'orthite, dans la gadolinite, dans l'erdmannite et dans le tritomite. Dans la monazite, le thorium se trouve comme phosphate. Plusieurs niobates et tantalates comme le pyrochlore, la samarskite, l'eschynite, l'euxénite et la kochelite renferment plus ou moins de thorine.

## § 3. — PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DU THORIUM MÉTALLIQUE

Berzelius a le premier isolé le métal. Il l'a obtenu en réduisant par le potassium, soit le chlorure de thorium, soit le chlorure double ou le fluorure double de thorium et de potassium. Chydenius a opéré la réduction par le sodium. M. Nilson s'est aussi servi du sodium et du chlorure de thorium pour effectuer la réduction. Il les chauffe dans un cylindre en fer, hermétiquement fermé. On n'a pas obtenu le métal à l'état compact, mais seulement comme une poudre noire ou grise, qui sous le brunissoir prend un éclat métallique. Cependant le métal obtenu par M. Nilson était cristallisé. D'après les déterminations de M. Brögger les cristaux microscopiques avaient la forme de cubo-octaèdres réguliers. Le métal de M. Nilson, qui a servi pour ses déterminations de la chaleur spécifique et de la densité, était assez impur. Il contenait 19,85 pour 100 de thorine et 0,84 pour 100 de fer. Après correction pour ces impuretés, il trouva la densité 11,099 et la chaleur spécifique 0,02787. Le dernier nombre satisfait à la loi de Dulong et Petit. A la température ordinaire et même à 100 et 120 degrés le métal ne se change pas; chauffé plus fort, il s'enflamme au-dessous du rouge et brûle avec des étincelles brillantes. Chauffé dans un courant de chlore ou dans les vapeurs de brome ou d'iode, il brûle en donnant du chlorure, du bromure ou de l'iodure de thorium, qui forment des sublimés dans les parties froides de l'appareil. Le thorium se combine aussi avec le soufre à une température supérieure au point d'ébullition de ce métalloïde. L'eau n'attaque pas le métal. L'acide sulfurique étendu n'attaque le métal que très lentement et avec dégagement d'hydrogène. L'acide concentré le dissout très lentement en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide azotique exerce une action très faible sur le thorium. L'acide chlorhydrique et l'eau régale dissolvent le métal avec facilité. Les alcalis sont sans action.

## § 4. — ÉQUIVALENT DU THORIUM

L'équivalent du thorium a été déterminé à diverses reprises. Par les analyses du sulfate, Berzelius trouva, en 1828, les nombres 119,95 et 117,75. Par les analyses de plusieurs composés du thorium, M. Chydenius est arrivé, en 1861, au nombre moyen 118,3. Par l'analyse du sulfate, M. Delafontaine a obtenu en 1863 le nombre moyen 115,76. En 1874, M. Cleve trouva, par l'analyse du sulfate anhydre, le nombre moyen 116,9 (maximum 117,2, minimum 116,52) et par l'analyse de l'oxalate la moyenne 116,98. Par l'analyse du sulfate cristallisé, M. Nilson trouva, en 1882, le nombre moyen 116,215 et par l'analyse du sulfate anhydre 116,185. Nous adoptons comme le plus probable le nombre 116,5.

## § 5. — SPECTRE DU THORIUM

M. Thalén a observé dans le spectre du thorium les raies suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Jaune | 5698,5 | 5 |
| | 5640,0 | 5 |
| | 5537,0 | 3 |
| | 5446,0 | 3 |
| | 5374,5 | 3 |
| Bleu | 4919,0 | 3 |
| | 4863,5 | 3 |
| Indigo | 4392,5 | 1 |
| | 4381,5 | 1 |
| | 4281,0 | 1 |
| | 4277,5 | 2 |
| | 4272,5 | 3 |

M. Soret a trouvé que la solution de chlorure de thorium affaiblit les rayons violets et intercepte presque tout l'ultra-violet. Elle possède aussi une fluorescence très légère.

## § 6. — OXYDE DE THORIUM OU THORINE; SON EXTRACTION ET SES PROPRIÉTÉS

*Préparation.* — Pour l'extraction de la thorine, on se sert généralement de la thorite et de l'orangite, qui proviennent des environs de Brewig et d'Arendal en Norvège. Ce minéral renferme 49 à 74 pour 100 de thorine et seulement quelques centièmes des terres de l'yttria et du groupe du cérium. Souvent il contient de l'urane en quantité notable. On décompose le minéral, bien pulvérisé, avec de l'acide chlorhydrique et on évapore à sec. On reprend le résidu par de l'eau acidulée et on filtre. Après avoir séparé le plomb et l'étain avec de l'hydrogène sulfuré, on ajoute à la solution un excès d'ammoniaque. Le précipité est lavé et redissous dans l'acide chlorhydrique. Par l'addition d'acide oxalique, on précipite la totalité de la thorine comme oxalate insoluble, qu'on grille, après l'avoir lavé et séché. Par la digestion du résidu avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient le sulfate impur de thorium, qu'on chauffe pour le débarrasser d'un excès d'acide libre. Le sulfate anhydre, qu'on réduit en poudre fine, est projeté par petites portions dans de l'eau refroidie par de la glace. On prend 5 à 6 parties d'eau pour 1 partie de sulfate impur. La solution filtrée est portée à la température de 20 degrés et il se sépare du sulfate de thorium presque pur. On peut le calciner pour le déshydrater et répéter le traitement plusieurs fois (Nilson).

On peut aussi chauffer la solution à une température plus élevée et obtenir

ainsi la majeure partie du sulfate comme une masse blanche d'aiguilles minces, flexibles et entrelacées. On le sépare de l'eau mère chaude et on le laisse quelques jours humide à la température ordinaire. Il se transforme alors en une masse cristalline, mamelonnée, semi-transparente. On la chauffe et on répète le traitement plusieurs fois. Dans les eaux mères restent toujours des quantités considérables de thorine, qu'on peut obtenir par la précipitation avec de l'acide oxalique. S'il s'agit de séparer de la thorine de grandes quantités des terres de l'yttria et de la cérite, on peut chauffer les oxydes obtenus par la calcination des oxalates avec de l'acide azotique, jusqu'à dégagement des vapeurs rouges abondantes. On reprend par l'eau qui s'empare de la majeure partie des oxydes d'yttria, de lanthane et de didyme. Le résidu, qui consiste en sels basiques du cérium et du thorium, est traité par l'acide sulfurique et chauffé. Par une élévation considérable de température, il se forme alors du sulfate cérique et du sulfate de thorium. On dissout ces sulfates dans l'eau froide et on étend la solution avec de grandes quantités d'eau bouillante, qui précipite la majeure partie du cérium comme sous-sel jaune. On précipite la solution décantée par de l'ammoniaque ou de la soude caustique, on dissout le précipité dans l'acide sulfurique dilué et on évapore la solution. Il se dépose du sulfate de thorium impur qu'on peut purifier par les procédés décrits (Cleve). On peut aussi précipiter le thorium et les bases du groupe du cérium par du sulfate potassique. On décompose les sels doubles, insolubles dans une solution saturée de sulfate potassique, avec de la soude et on redissout les hydrates ainsi obtenus dans l'acide chlorhydrique. A la solution étendue et neutralisée, on ajoute de l'hyposulfite de soude et on porte à l'ébullition. La thorine se sépare et les oxydes de cérium, etc., restent dissous. Il faut dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et précipiter le thorium par l'acide oxalique (Chydenius). Par la calcination du sulfate ou de l'oxalate pur, on obtient la thorine.

*Propriétés de la thorine* ($ThO^2$ ou $ThO^2$). — Obtenue par la calcination de l'oxalate ou du sulfate, elle forme une poudre fine et blanche. Après la calcination de l'hydrate, elle reste en fragments transparents et durs, d'un brun grisâtre. La thorine est infusible, inattaquable par les alcalis en fusion, irréductible par le charbon. Elle est très peu attaquée par les acides, à l'exception de l'acide sulfurique concentré qui, chauffé avec l'oxyde de thorium, donne, après une réaction vive, du sulfate. Les acides chlorhydrique et azotique évaporés sur l'oxyde en poudre fine, tel qu'on l'obtient par la calcination de l'oxalate, laissent un résidu amorphe et gommeux, qui se dissout dans l'eau pure en produisant une solution laiteuse. On peut filtrer la solution et il ne reste rien sur le filtre (Bahr). Par l'addition des acides ou des sels neutres, il se produit dans cette solution des précipités blancs parfaitement solubles dans l'eau pure et formant des liquides laiteux. Le produit, obtenu avec de l'acide chlorhydrique, renferme 85,3 et 85,4 pour 100 de thorium et seulement 0,61 et 0,88 pour 100 de chlore. En ajoutant de l'ammoniaque à la solution laiteuse, on obtient un précipité gélatineux ayant, d'après M. Cleve, la composition :



$$4ThO^2,HO \text{ ou } Th^4O^9H^2.$$

La thorine calcinée a une densité de 10,22 (Nilson). La chaleur spécifique est 0,0548 (Nilson et Pettersson).

*Thorine cristallisée.* — En chauffant de la thorine avec du borax dans un four à porcelaine, M. Nordenskiöld a obtenu une poudre dure et cristalline de densité 9,21. La forme cristalline, qu'il croyait d'abord tétragonale, est, d'après ses dernières recherches, tesserale (*Ann. de Pogg.*, CL, p. 219).

*Hydrate de thorine* ($ThO^2 2HO$ ou $Th(OH)^4$). — Les alcalis fixes, l'ammoniaque, le sulfure d'ammonium et le cyanure de potassium produisent dans les solutions des sels de thorium un précipité gélatineux, blanc et insoluble dans un excès de réactifs. Séché, il forme des fragments durs et transparents. Il attire l'acide carbonique de l'air, et il se dissout avec facilité dans les acides même étendus. Séché à 100 degrés, il possède la composition indiquée (Cleve).

Un autre hydrate, $4ThO^2,HO$, a déjà été mentionné plus haut.

## § 7. — SULFURE DE THORIUM ($ThS^2$ ou $ThS^2$)

Le thorium métallique brûle avec éclat dans la vapeur du soufre bouillant, et donne un produit jaune sans éclat métallique (Berzelius).

Lorsqu'on chauffe au blanc de la thorine, obtenue par l'oxalate, dans des vapeurs de sulfure de carbone, on obtient une poudre noire, prenant l'éclat métallique par la pression. Densité, 8,29. Chauffé à l'air, le sulfure brûle et donne un résidu de thorine. Les acides chlorhydrique et azotique ne l'attaquent pas, mais il se dissout aisément dans l'eau régale (Chydenius).

Lorsqu'on chauffe la thorine, obtenue par l'hydrate, dans des vapeurs de sulfure de carbone, il paraît se former, d'après M. Chydenius, un oxysulfure de thorium ($ThS^2,2ThO^2$).

## § 8. — CHLORURE DE THORIUM ($ThCl^2$ ou $ThCl^4$)

*Sel anhydre.* — On l'obtient en calcinant dans un courant de chlore sec un mélange de thorine et de charbon. Il se sublime en prismes courts, probablement rhombiques. Il fond au chalumeau à gaz et ne se volatilise pas à 440 degrés. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

*Sel hydraté* ($ThCl^2,8HO$ ou $ThCl^4,8H^2O$). — La solution de l'hydrate dans l'acide chlorhydrique donne, après concentration, des prismes minces et radiés, aisément solubles dans l'eau, qui paraissent contenir 12HO, mais renferment 8HO après dessiccation sur l'acide sulfurique.

### § 9. — CHLORURES DOUBLES

*Chlorure de thorium et de potassium.* — M. Cleve a obtenu d'une solution très concentrée de petits cristaux incolores ayant pour composition :



$4\,ThCl^2,KCl,36\,HO$ ou $2\,ThCl^4,KCl,18\,H^2O$.

Un mélange de chlorure de thorium et de chlorure de potassium devient anhydre, lorsqu'on le chauffe dans un courant d'acide chlorhydrique sec.

*Chlorure de thorium et d'ammonium.* — M. Chydenius a obtenu sous la forme d'une masse cristalline un sel double :



$ThCl^2,4\,AzH^4Cl,8\,HO$ ou $ThCl^4,8\,AzH^4Cl,8\,H^2O$.

Chauffé à 100 degrés, le sel double perd 6 équivalents d'eau.

*Chloroplatinate de thorium* ($ThCl^2,PtCl^2,12\,HO$ ou $ThCl^4,PtCl^4,12H^2O$). — Il cristallise d'une solution très concentrée en tables orangées, bien formées. Il est fort déliquescent (Cleve).

*Chloroplatinite de thorium* ($2\,ThCl^2,3\,PtCl,24\,HO$ ou $2\,ThCl^4,3\,PtCl^2,24\,H^2O$). — Il forme des cristaux rhomboédriques et déliquescents, qui perdent 6 HO à 100 degrés (Nilson).

### § 10. — BROMURE DE THORIUM

Par l'évaporation d'une solution d'hydrate dans l'acide bromhydrique, Berzelius a obtenu une masse gommeuse.

### § 11. — IODURE DE THORIUM

D'après M. Chydenius, il forme une masse gommeuse ou cristalline, qu'on peut obtenir par l'évaporation de la solution de l'hydrate dans l'acide iodhydrique.

### § 12. — FLUORURE DE THORIUM ($ThFl^2,4\,HO$ ou $ThFl^4,4H^2O$)

D'après Berzelius, l'hydrate de la thorine donne avec l'acide fluorhydrique une poudre pesante, blanche et insoluble, qui est inaltérable à la chaleur.

De la solution du fluorure de thorium l'acide fluorhydrique précipite, d'après M. Chydenius, la totalité du thorium. On obtient un précipité gélatineux, qui

devient pulvérulent après quelque temps. Chauffé à 100 degrés, il perd 1 équivalent d'eau, et à 140 degrés encore 1 équivalent d'eau. Même à 200 degrés, il retient les deux autres équivalents. Calciné, il laisse un résidu de thorine.

Lorsqu'on calcine un mélange de thorine avec un excès de fluorure de calcium, on n'obtient aucune combinaison volatile.

## § 13. — FLUORURES DOUBLES DE THORIUM ET DE POTASSIUM

On en connaît deux, qui ont été étudiés par M. Chydenius.

Le sel $2\,ThFl^2,KFl$ ou $ThFl^4,KFl$ se forme lorsqu'on mélange les solutions de chlorure de thorium et de fluorure acide de potassium. C'est un précipité volumineux qui se transforme bientôt en une poudre blanche et amorphe.

Le sel $ThFl^2,KFl,4\,HO$ ou $ThFl^4,2\,KFl,4\,H^2O$ se produit lorsqu'on fait bouillir l'hydrate de thorine avec du fluorure acide de potassium et de l'acide fluorhydrique. Il forme une poudre pesante et presque insoluble.

## § 14. — CYANURE DE THORIUM

On ne connaît pas le cyanure de thorium à l'état isolé, mais bien des cyanures doubles.

*Ferrocyanure de thorium* [$Th(C^2Az)^2,Fe(C^2Az),4\,HO$ ou $Th(CAz)^6Fe,4\,H^2O$]. — C'est un précipité blanc et amorphe, qui se forme par l'addition du ferrocyanure potassique au chlorure de thorium.

*Platocyanure de thorium* [$Th(C^2Az)^2,2\,Pt(C^2Az)^2,16\,HO$ ou $Th(CAz)^8Pt^2,16\,H^2O$]. — On l'obtient par double décomposition entre le sel de baryum et le sulfate de thorium. Le sel, qui est très soluble dans l'eau chaude, cristallise en prismes d'un beau jaune, mais verts, lorsqu'on les regarde dans la direction de l'axe principal. Par dessiccation sur l'acide sulfurique ou par chauffage à 100 degrés le sel perd 14 HO (Cleve).

Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit:

$$m : m = 130°,42' ;\ a^1 : a^1 = 144°,8' \text{ (Topsöe).}$$
$$\text{Formes : } m,\ g^1,\ a^1.$$

Clivage parfait suivant $g^1$. Densité, 2,461.

## § 15. — SULFOCYANATE DE THORIUM

La solution de l'hydrate de thorium fournit par l'évaporation une masse sirupeuse, non cristalline.

Par l'addition du cyanure de mercure à la solution concentrée du sulfocyanate, on obtient, d'après M. Cleve, une poudre blanche, puis des cristaux nacrés. Ces deux produits constituent des sels doubles du cyanure de mercure avec du sulfocyanate basique de thorium, le premier $ThO^2,ThO(C^2AzS^2),2HgC^2Az,5HO$ ou $Th(OH)^3CAzS,Hg(CAz)^2,H^2O$, le dernier $ThO(C^2AzS),Th(C^2AzS^2)^2,6HgC^2Az,24HO$ ou $Th(OH)(CAzS)^3,3Hg(CAz)^2,12H^2O$.

### § 16. — PHOSPHURE DE THORIUM

D'après Berzelius, le thorium métallique brûle lorsqu'on le chauffe dans la vapeur de phosphore et donne un produit, de couleur gris foncé, à éclat métallique, qui par calcination à l'air laisse du phosphate thorique.

## SELS OXYGÉNÉS DE THORIUM

### § 17. — SULFITE DE THORIUM ($ThO^2,2SO^2,HO$ ou $Th2SO^3,H^2O$)

L'hydrate de thorine se dissout dans l'eau saturée d'acide sulfureux. La solution dépose, lorsqu'on la chauffe, une poudre blanche de sulfite (Cleve).

### § 18. — SULFATE DE THORIUM

*Sel anhydre* ($ThO^22SO^3$ ou $Th2SO^4$). — On l'obtient lorsqu'on chauffe de la thorine avec de l'acide sulfurique étendu de moitié d'eau et qu'on chasse l'excès de l'acide par une chaleur modérée. C'est une poudre blanche, terreuse, qui se dissout assez facilement, lorsqu'on la délaye par petites quantités dans l'eau glacée. Lorsqu'on en met de plus grandes quantités dans l'eau, il se forme des masses qui ne se dissolvent qu'avec une lenteur considérable. 100 parties d'eau dissolvent environ 4,86 parties du sel anhydre. Le sulfate ne subit aucun changement à la température à laquelle l'acide sulfurique se vaporise, mais chauffé au rouge il se décompose, en laissant un résidu de thorine. — Chaleur spécifique : 0,0972 (Nilson et Pettersson).

*Sels hydratés.* — Il en existe plusieurs. Lorsqu'on porte à l'ébullition une solution de sulfate, tout le liquide se prend en une masse blanche d'aiguilles flexibles et entrelacées. Les savants qui ont analysé ce sel ont trouvé des quantités d'eau différentes, ce qui provient sans doute de ce que le sel se combine à la température ordinaire avec de l'eau. Berzelius et Delafontaine ont obtenu des nombres indiquant la présence dans le sel de 4 ou 4 1/2 HO ; Chydenius et Cleve n'ont trouvé que 3 HO. D'après M. Demarçay, 100 parties d'eau dissolvent à 17 degrés 8,6, à 55 degrés 1,9, à 100 degrés 0,3 parties de sulfate. Par l'ébullition d'une solution étendue, M. Chydenius a obtenu un sel à 2 HO.

Ces sels hydratés, qui se déposent des solutions bouillantes, se transforment bientôt, si on les laisse avec un peu d'eau, en cristaux compacts et transparents des sels suivants. Lorsqu'on laisse refroidir la solution, dans laquelle le sel s'est séparé, le sel se dissout et le liquide devient clair.

Par l'évaporation à 24 degrés de la solution du sel anhydre on obtient des masses mamelonnées ou des cristaux mal formés d'un sel à 8 HO, mais à 10 ou 15 degrés, surtout en présence de l'acide libre, des cristaux volumineux et bien formés, contenant 9 HO. Ils ont été examinés par MM. Nordenskiöld, Marignac et Topsöe. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 119°,14' ; p : h' = 81°,36' ; e^1 : e^1 = 113°,17' \quad \text{(Topsöe).}$$
Formes ; $m$, $e^1$, $h^1$, $p$, $g^1$, $a^1$.

Clivage parfait suivant $g^1$, assez net suivant $h^1$.

Densité, 2,767.

Ces cristaux sont inaltérables à 15 degrés, mais deviennent opaques à une température plus élevée. Ils perdent sur l'acide sulfurique ou à 100 degrés 7 équivalents d'eau. Le sel se dissout avec une lenteur extrême et seulement en petite quantité dans l'eau. D'après M. Demarçay, 100 parties de la solution contiennent à zéro 1,2, à 30 degrés 25, à 54 degrés 8,5 parties du sel. A 60 degrés, il donne le sulfate cotonneux.

## § 19. — SULFATE BASIQUE

D'après M. Demarçay, la solution neutre et étendue du sulfate de thorium se décompose, lorsqu'on la chauffe, et il se dépose un sel basique. Lorsqu'on chauffe le sulfate à 9 HO, mêlé à dix ou quinze fois son poids d'eau, il se convertit à 60 degrés en sulfate cotonneux, qui, maintenu vingt-quatre heures à 100 degrés, se transforme en un sel basique, insoluble dans l'eau et ayant pour composition :



$$3\,(ThO^2 2\,SO^3, 2\,HO) + ThO^2SO^3, 2\,HO \text{ ou } Th^4(OH)^2 7\,SO^4, 7\,H^2O.$$

## § 20. — SULFATES DOUBLES

*Sulfates doubles de thorium et de potassium.* — On en connaît deux. Le sel $ThO^2 2\,SO^3, 2\,(KO,SO^3), 2\,HO$ ou $ThK^4 4\,SO^4, 2\,H^2O$, se dépose lorsqu'on dissout du sulfate potassique à saturation dans la solution d'un sel de thorium. C'est une poudre blanche et cristalline, peu soluble dans l'eau pure et insoluble dans une solution saturée de sulfate potassique. Sa solution dans l'eau dépose par l'ébullition un sel basique insoluble.

Par l'évaporation à 60 et 70 degrés d'une solution du sel précédent, M. Chydenius a obtenu des cristaux minces et altérables à l'air, ayant la composition $ThO^2 2\,SO^3, 4\,(KO,SO^3), 2\,HO$ ou $ThK^8 6\,SO^2, 2\,H^2O$.

*Sulfate double de thorium et de sodium* ($ThO^2 2SO^3,NaOSO^3,6HO$ ou $ThNa^2 3SO^4,6H^2O$). — Par l'évaporation spontanée de la solution des sels composants, on obtient des aiguilles minces et brillantes, solubles dans l'eau et dans une solution saturée de sulfate de sodium. 100 parties de la dernière solution dissolvent environ 4 parties de sulfate double (Cleve).

*Sulfate double de thorium et d'ammonium* ($ThO^2 2SO^3,2AzH O^4 SO^3$ ou $Th(AzH^4)^4 4SO^4$). — Il forme des croûtes blanches, composées d'aiguilles microscopiques. Le sel se dissout dans l'eau et dans la solution saturée de sulfate d'ammonium (Cleve).

### § 21. — HYPOSULFATE DE THORIUM

La solution obtenue par la double décomposition du sulfate de thorium et de l'hyposulfate de baryum se décompose par évaporation avec dégagement d'acide sulfureux (Cleve).

### § 22. — CHLORATE ET PERCHLORATE DE THORIUM

Les solutions de ces deux sels, obtenus par la double décomposition du sulfate de thorium avec les sels de baryum, fournissent par l'évaporation dans le vide des masses savonneuses.

### § 23. — BROMATE DE THORIUM

La solution du bromate de thorium se décompose par l'évaporation dans le vide, répand une odeur de brome et laisse une masse visqueuse.

### § 24. — IODATE DE THORIUM ($ThO^2,2IO^5$ ou $Th4IO^3$)

C'est un précipité blanc et amorphe, anhydre après dessiccation à 100 degrés. Chauffé, il laisse de la thorine pure.

### § 25. — PERIODATE DE THORIUM

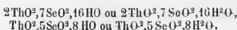
L'acide periodique donne avec les sels de thorium des précipités blancs et amorphes d'une composition variable.

### § 26. — SÉLÉNITES DE THORIUM

L'acide sélénieux libre produit dans une solution de chlorure de thorium un

précipité blanc et insoluble, qui, d'après M. Cleve, renferme $ThO^2 2SeO^2,HO = Th2SeO^3,H^2O$ (séché à 100 degrés). M. Nilson a obtenu, en précipitant le sulfate de thorium par un excès de sélénite de sodium, un précipité blanc, presque amorphe, de composition $ThO^2 2SeO^2,8HO = Th2SeO^3,8H^2O$ (séché entre papier).

M. Nilson décrit en outre deux sels acides, obtenus du sel neutre par l'évaporation avec de l'acide sélénieux en proportions différentes. Il assigne à ces produits non cristallins les formules :



$$2ThO^2,7SeO^2,16HO \text{ ou } 2ThO^2,7SeO^2,16H^2O,$$
$$ThO^2,5SeO^2,8HO \text{ ou } ThO^2,5SeO^2,8H^2O.$$

§ 27. — SÉLÉNIATE DE THORIUM ($ThO^2 2SeO^3,9HO$ ou $Th2SeO^4,2H^2O$)

Par l'évaporation spontanée d'une solution d'hydrate de thorine dans l'acide sélénique, M. Cleve a obtenu des cristaux magnifiques, du système du prisme rhomboïdal oblique et isomorphe avec le sulfate.

$m : m = 118°,45'$, $p : h^1 = 81°,36'$; $e^1 : e^1 = 114°,9'$ (Topsöe).
Formes : $m$, $e^1$, $h^1$, $g^1$, $a^1$, $p$.

Clivage parfait suivant $g^1$, assez net suivant $p$.
Macles très fréquentes; plan d'assemblage $h^1$.
Densité, 3,026.

Le sel perd 8 équiv. HO à 190 degrés. Il est peu soluble et exige environ 200 parties d'eau à zéro pour sa dissolution. Il est plus soluble dans l'eau bouillante.

§ 28. — AZOTATE DE THORIUM ($ThO^2 2NO^5,12HO$ ou $Th4AzO^3,12H^2O$)

La solution de l'hydrate dans l'acide azotique dépose, par l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique, de grands cristaux tabulaires bien formés et très déliquescents. Par dessiccation sur l'acide sulfurique, ils perdent rapidement 8 équiv. HO. Le sel se dissout dans l'alcool. La solution du sel neutre dissout de l'hydrate de thorium et donne après évaporation une masse gommeuse (Cleve).

D'après Berzelius, l'azotate paraît former un sel double avec le nitre.

§ 29. — ORTHOPHOSPHATES DE THORIUM

On connaît deux orthophosphates de thorium :

*Sel neutre* ($3ThO^2 2PO^5,4HO$ ou $Th^3 4PO^4,4H^2O$). — On l'obtient comme un

précipité gélatineux, lorsqu'on ajoute de l'orthophosphate disodique à la solution d'un sel de thorium. Il est insoluble dans l'eau, l'acide phosphorique et l'acide acétique, mais il se dissout aisément dans les acides chlorhydrique et azotique.

*Sel acide* ($ThO^2HOPO^5,HO$ ou $ThH^2 2PO^4,H^2O$). — C'est aussi un précipité gélatineux, qui après dessiccation forme des cristaux semi-transparents. On l'obtient du chlorure de thorium avec un excès d'acide phosphorique libre.

## § 30. — ORTHOPHOSPHATE DE THORIUM ET DE SODIUM ($4ThO^2,NaO,3PO^5$ ou $Th^2Na3PO^4$).

Par l'action du sel de phosphore en fusion sur la thorine, M. Wallroth a obtenu ce sel double en prismes clinorhombiques, insoluble dans les acides et infusible sur la lame de platine.

## § 31. — PYROPHOSPHATE DE THORIUM ($ThO^2PO^5,2HO$ ou $ThP^2O^7,2H^2O$)

Les sels de thorium sont précipités par l'acide pyrophosphorique libre et le pyrophosphate de sodium. Le produit, qui forme un précipité volumineux, possède après dessiccation à 100 degrés la composition indiquée. Il se dissout dans un excès de pyrophosphate de sodium, et la solution n'est précipitée ni par l'ammoniaque ni par l'acide oxalique (Cleve).

## 32. — PYROPHOSPHATE DE THORIUM ET DE SODIUM ($ThO^2PO^5,2NaOPO^5,2HO$, ou $ThNa^4 2P^2O^7,2H^2O$)

Par le refroidissement d'une solution bouillante de pyrophosphate de sodium, on obtient après quelques jours une poudre blanche et cristalline (Cleve).

## § 33. — BORATE DE THORIUM

C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans une solution d'acide borique (Berzelius).

## § 34. — SILICATE DE THORIUM

La *thorite* représente l'orthosilicate de thorium $ThO^2,SiO^2$ ou $ThSiO^4$. Ce minéral est généralement amorphe, à cassure conchoïdale et d'éclat résineux. La couleur est variable, noire, brune ou orangée (orangite). Il est généralement altéré et renferme des quantités d'eau variables. Les cristaux, qui sont très

rares, appartiennent au système cubique et sont hémièdres (Des Cloizeaux).

Formes : $b^1$ et les deux tétraèdres $a^1$.

Des cristaux tétragonaux, probablement pseudomorphes du zircon, ont été décrits par M. Zschau.

## § 35. — CARBONATE DE THORIUM

L'hydrate d'oxyde de thorium absorbe à l'état humide l'acide carbonique de l'air et forme un sel basique. Par l'addition de carbonate sodique aux sels de thorium, on obtient un précipité blanc et amorphe d'un carbonate dont la composition s'approche sensiblement de la formule $2ThO^2,CO^2,3HO = 2Th^2O, CO^2,3H^2O$ (Chydenius, Cleve).

## § 36. — CARBONATE DE THORIUM ET DE SODIUM ($ThO^2 2CO^2,3NaOCO^2,12HO$ ou $ThNa^6 5CO^3,12H^2O$)

Lorsqu'on ajoute une solution d'azotate de thorium à une solution bouillante de carbonate de sodium, il se forme un précipité qui se dissout immédiatement. Par l'addition d'alcool à la solution on obtient des cristaux microscopiques brillants. Par dessiccation sur l'acide sulfurique le sel perd 8 équiv. HO et à 100 degrés encore 2 HO. Le sel est décomposé par l'eau (Cleve).

## § 37. — CHROMATE DE THORIUM ($ThO^2 2CrO^3,8HO$ ou $Th2CrO^4,8H^2O$)

On obtient, par l'évaporation d'une solution d'hydrate de thorine dans l'acide chromique, une masse confusément cristallisée (Chydenius).

## § 38. — MOLYBDATE DE THORIUM

C'est un précipité floconneux et blanc, qu'on n'a pas analysé.

## § 39. — VANADATE DE THORIUM

Une solution légèrement acide d'azotate de thorium donne, lorsqu'on ajoute du bivanadate de sodium, un précipité volumineux et une solution jaune. Par l'évaporation de la dernière, on obtient une poudre rouge brunâtre de la formule $ThO^2 6VO^5,8HO$ ou $ThO^2,6V^2O^5,8H^2O$.

### § 40. — FORMIATE DE THORIUM ($ThO^2 2C^2HO^3,3HO$ ou $Th4CHO^2,3H^2O$)

On l'obtient par l'évaporation spontanée d'une solution d'hydrate dans l'acide formique. Il forme des aiguilles aplaties, éclatantes et bien formées. A l'air, elles perdent de l'eau de cristallisation, par dessiccation sur l'acide sulfurique 2HO et, à 100 degrés, la totalité.

### § 41. — ACÉTATE DE THORIUM ($ThO^2 2C^4H^3O^3$ ou $Th4C^2H^3O^2$)

Il forme des aiguilles microscopiques solubles dans 26 parties d'eau.

### § 42. — OXALATE DE THORIUM ($ThO^2 2CO^3,2HO$ ou $Th2C^2O^4,2H^2O$)

L'acide oxalique donne, avec les sels de thorium, un précipité blanc et amorphe qui, en suspension dans l'eau pure, passe facilement à travers le filtre. Il est donc nécessaire de le laver avec de l'eau contenant de l'acide oxalique. L'oxalate est insoluble dans l'eau. Il se dissout dans 13,554 parties d'eau contenant 3,2 pour 100 de HCl.

### § 43. — OXALATE DOUBLE DE THORIUM ET DE POTASSIUM

Une solution bouillante et concentrée d'oxalate potassique dissout l'oxalate de thorium. Par l'évaporation dans le vide, on obtient des croûtes blanches et dures, composées de tables rhombiques serrées ayant pour composition $ThO^2 2C^2O^3,2KOC^2O^3,4HO$ ou $ThK^4 4C^2O^4,4H^2O$. L'eau pure décompose le sel et, avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, on obtient de l'oxalate de thorium exempt de potassium.

### § 44. — TARTRATE DE THORIUM

Lorsqu'on ajoute de l'acide tartrique à la solution du chlorure de thorium, on obtient un précipité gélatineux, qui renferme, d'après M. Chydenius, 60,57 pour 100 de $ThO^2$. La solution, séparée de ce précipité, dépose, lorsqu'on la chauffe, une poudre blanche ayant pour formule :



$$2(ThO^2,C^8H^4O^{10}),ThO^2,7HO \text{ ou } 2(Th2C^4H^4O^6)Th(OH)^4,5H^2O.$$

### § 45. — TARTRATE DOUBLE DE THORIUM ET DE POTASSIUM

Lorsqu'on porte à l'ébullition de l'hydrate de thorium avec du bitartrate de

potassium, on obtient, par l'évaporation de la solution, une masse blanche et cristalline, assez soluble dans l'eau chaude. Le sel double a pour formule :



$$2ThO^2,2KO,3C^8H^4O^{10} \text{ ou } ThK^2 3\,C^4H^4O^6.$$

§ 46. — CITRATE DE THORIUM

Par la digestion de l'hydrate de thorium avec de l'acide citrique, on obtient une masse gélatineuse renfermant, d'après M. Chydenius, 47,12 pour 100 de thorium, et une solution qui, évaporée à consistance sirupeuse, dépose des cristaux volumineux. Le précipité et les cristaux sont solubles dans l'ammoniaque.

## SULFOSELS DE THORIUM

D'après Berzelius, ils ne paraissent pas se former par voie humide. Le sulfate de thorium donne, avec le sulfarséniate de sodium, de l'hydrogène sulfuré et un précipité, dont les acides dissolvent la thorine sans dégagement d'hydrogène sulfuré.

## CARACTÈRES DES SELS DE THORIUM

Les sels de thorium sont généralement incolores. Ils ont une saveur ni sucrée ni amère, mais fortement astringente. Ils se décomposent lorsqu'on les calcine et laissent un résidu de thorine, si les acides sont volatils.

L'*ammoniaque*, la *potasse*, la *soude caustique* et le *sulfure d'ammonium* forment, avec les solutions des sels de thorium, des précipités gélatineux d'hydrate, insolubles dans un excès de ces réactifs. L'acide tartrique et l'acide citrique empêchent la formation de ces précipités.

Les *carbonates d'ammonium* et *alcalins* produisent des précipités blancs, solubles dans un excès. La solution dans le carbonate d'ammonium se trouble lorsqu'on la chauffe à 60 degrés, mais elle devient claire par refroidissement.

Le *carbonate de baryum* précipite complètement à froid les sels de thorium.

Le *sulfate de potassium*, dissous à saturation dans les solutions des sels de thorium, précipite complètement la thorine comme sulfate double insoluble dans une solution de sulfate potassique, mais soluble dans l'eau pure.

Le *sulfate de sodium* détermine un précipité d'aiguilles minces dans les solutions concentrées. Le précipité de sulfate double est soluble dans l'eau et dans une solution saturée de sulfate de sodium.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc. Le ferricyanure n'occasionne aucun changement.

L'*acide oxalique* et les *oxalates alcalins* produisent un précipité blanc et amorphe. Il est insoluble dans les acides étendus; mais il se dissout dans les solutions d'oxalates alcalins, surtout à chaud.

### RÉACTIONS DE COMPOSÉS DU THORIUM AU CHALUMEAU

L'oxyde de thorium se dissont dans les perles de borax et de sel de phosphore sans produire aucune coloration. Les perles, saturées de thorine, deviennent opaques après le refroidissement.

### DOSAGE ET SÉPARATION DU THORIUM

On dose le thorium comme oxyde inaltérable à la calcination. On peut le précipiter comme hydrate ou comme oxalate. La plupart des sels de thorium se décomposent à la calcination, en laissant un résidu de thorine. Le phosphate de thorium peut être décomposé par le carbonate de soude en fusion. Après traitement de la masse par l'eau, la thorine est dans un état d'extrême division et passe souvent par le filtre, ce que l'on peut empêcher par l'addition de sel ammoniac.

Pour la séparation des alcalis et des terres alcalines, on peut précipiter l'hydrate avec de l'ammoniaque ou bien précipiter la baryte ou la strontiane avec de l'acide sulfurique.

De l'aluminium, du glucinium et du zirconium, le thorium peut être séparé par l'acide oxalique employé en excès.

Des terres d'yttria, on sépare le thorium à l'aide du sulfate de potasse, qui, dissous à saturation, précipite le thorium comme sel double.

Des terres du groupe de cérite, on peut séparer la thorine à l'aide de l'hyposulfite de soude.

---

## BIBLIOGRAPHIE


BAHR. — Un nouvel oxyde. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1862, nº 7., 475. — *Ann. de Poggend.*, CXIX, 572.

— Sur l'identité probable du wasium et du thorium, CXXXII, 227.

BERGEMANN. — Sur un nouveau métal, le donarium. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXV, 235 (1852). — *Ann. de Poggend.*, LXXXII, 561 (1851).

— Sur la thorine et la terre de donar. *Ann. de Poggend.*, LXXXV, 558 (1852).

BERLIN. — Notes sur la thorine. *Ann. de Poggend.*, LXXXVII, 608 (1852).

BERZELIUS. — Recherches d'un nouveau minéral qui renferme une terre inconnue. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1829, 1. — *Ann. de Poggend.*, XVI, 385.

BRÖGGER. — Thorium cristallisé. *Zeitschr. fur Cristallogr. et Mineralogie*, VII, 412 (1883).

CHYDENIUS. — Recherches chimiques sur la thorine et les sels de thorium. *Helsingfors*, 1861 (Thèses). — *Bull. Soc. Chim.* [2], I, 130.

— Sur la présence de la thorine dans l'euxénite. *Bull. Soc. Chim.* [2], VI, 433 (1866).

CLEVE. — Contributions à la chimie de terres rares. *I. Thorium. Bihang til. Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, nº 6, 1874. — *Bull. Soc. Chim.* [2], XXI, 115.

DAMOUR. — Recherches sur un nouvel oxyde extrait d'un minéral trouvé en Norvège, examen et analyse de l'orangite. *Comptes rendus*, XXXIV, 685 (1852).

DELAFONTAINE. — Mémoire sur le poids atomique du thorium. *Arch. des sc. phys. et nat.* [2], XVIII, 343 (1863).

DEMARÇAY. — Sur le sulfate de thorium. *Comptes rendus*, XCVI, 1859 (1883).

NILSON. — Recherches sur les sélénites. *Acta Soc. Sientiar. Upsaliensis* [3], IX, 2 (1875).

— Recherches sur les chlorosels et azotites doubles de platine. *Acta Soc. Scientiar Upsaliensis*, 1877, n° 15.

— Recherches sur la thorite et sur l'équivalent du thorium. *Deutsch. chem. Gesellsch.* XV, 2519 (1882).

— Sur le thorium métallique. *Loc. cit.*, p. 2537.

— Sur la chaleur spécifique et l'atomicité du thorium. *Deutsch. chem. Gesllsch.*, XVI, 153 (1883).

NILSON et PETTERSSON. — Sur la chaleur et le volume spécifiques des terres rares et de leurs sulfates. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 45.

SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets. *Arch. des sc. phys. et nat.* [2], LXIII, 59 (1878) et [3], IV, 94 (1880).

THALÉN. — Sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Acta Soc. Scient. Upsaliensis* [3], VI (1868).

TOPSÖE. — Contribution à la connaissance cristallographique des sels de terres rares. *Bihang til. Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 5 (1874).

WALLROTH. — Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vet Akad. Förhanlingar*, 1883, n° 3, 21. — *Bull. Soc. Chim.* [2], XXXIX, 318.

# LE CÉRIUM

## ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

---

Équivalent : Ce = 70. Poids atomique : Ce = 140.

### § 1. — HISTORIQUE

Dans une des mines de Bastnäs en Westmauland (Suède), qu'on exploitait vers le milieu du siècle passé, il se trouve un minéral lourd, dont Cronstedt a extrait du fer. Ce minéral, appelé plus tard cérite, fut analysé par d'Elhuyar au laboratoire de Th. Bergman, et considéré comme un silicate de fer et de chaux. Après la découverte de l'yttria par Gadolin, le minéral a été de nouveau examiné en 1803 par Hisinger et Berzelius, et en Allemagne en même temps par Klaproth. Les savants suédois, ainsi que Klaproth, ont trouvé que la cérite renfermait en quantité considérable un oxyde nouveau. Les premiers appelèrent cet oxyde oxyde de cérium, en souvenir de la planète Cérès, alors récemment découverte par Piazzi. Klaproth l'appela « terre ochroïtique, » à cause de sa couleur. Plus tard on a trouvé le même oxyde dans de nombreux minéraux. En 1839, M. Mosander découvrit, après des recherches très patientes, que l'oxyde de cérium était un mélange et qu'il renfermait un autre oxyde, qu'il nomma oxyde de *lanthane*, dérivé de λανθάνειν, être caché. Quelques années plus tard, en 1842, Mosander découvrit dans l'oxyde de cérium encore un oxyde nouveau, auquel il assigna le nom de *didyme*, dérivé de δίδυμοι, jumeaux. Des recherches encore plus récentes ont prouvé que l'oxyde de didyme renferme encore un oxyde, c'est l'oxyde de *samarium*. L'ancien oxyde de cérium était donc un mélange complexe.

M. Wolf, chimiste américain, a émis la supposition que même l'oxyde de cérium, « sensu strictiori, » est un mélange.

## § 2. — ÉTAT NATUREL

Le cérium, qui est toujours accompagné de lanthane, de didyme et des terres de l'yttria, se trouve dans un nombre considérable de minéraux rares, comme la cérite, la gadolinite, l'orthite, la monazite, etc. En petites quantités, il paraît être très répandu. On l'a trouvé dans des serpentines, dans plusieurs variétés de l'apatite, etc., et M. Cossa a extrait de l'oxyde de cérium du marbre de Carrare, du calcaire conchylifère d'Avellino, des os et cendres du hêtre, de l'orge et du tabac.

## § 3. — CLASSIFICATION

Le cérium donne deux oxydes. En raison de l'énergie basique de l'oxyde céreux, on a en général admis pour lui la formule CeO, et pour l'oxyde cérique la formule $Ce^3O^4$. Par des considérations théoriques, M. Mendeléjeff proposa pour ces deux oxydes les formules $Ce^2O^3$ et $CeO^2$. Les recherches de M. Jolin, sur les combinaisons du cérium, appuient cette manière de voir, qui a été aussi confirmée par la détermination de la chaleur spécifique du cérium métallique, qu'on doit à MM. Hillebrand et Norton. Il n'est donc plus possible de maintenir les formules anciennes. L'oxyde céreux est très lié avec les oxydes de lanthane et de didyme, ainsi qu'avec les autres oxydes du groupe de l'yttria. Ils forment tous une famille d'oxydes $R^2O^3$, remarquables par leur énergie basique, par leur difficile réduction, par la saveur sucrée et astringente de leurs sels et bien d'autres caractères communs, qui rend leur séparation extrêmement difficile. L'oxyde cérique offre plusieurs points de ressemblance avec les oxydes du zirconium, du thorium et peut-être aussi avec le protoxyde d'urane.

## § 4. — ÉQUIVALENT

Les déterminations de l'équivalent du cérium sont nombreuses, mais néanmoins l'équivalent exact n'est à présent que douteux à un certain degré. Les déterminations anciennes de Beringer (1842) et de Hermann (1843) ont été réalisées avec un oxyde impur. Les déterminations de Marignac en 1848, et de Kjerualf, en 1853, sont inexactes à cause des méthodes.

M. Jegel trouva, en 1858, par l'analyse du sulfate et de l'oxalate, l'équivalent 69,015 à 69,25; M. Rammelsberg, l'année suivante, par l'analyse de l'oxalate, le nombre 69,11. Wolf, trouva en 1868, par l'analyse du sulfate le nombre 68,5. Les dernières déterminations de M. Bührig, en 1875, faites par l'analyse de l'oxalate, ont conduit à l'équivalent 70,8. Il paraît donc comme le plus vraisemblable d'admettre pour le moment l'équivalent 70. De nouvelles déterminations sont indispensables.

## § 5. — CARACTÈRES SPECTRAUX DU CÉRIUM

M. Thalén a examiné le spectre du cérium et a enregistré les raies suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Jaune | 5654,0 | 5 |
| | 5600,0 | 5 |
| | 5564,0 | 5 |
| | 5511,0 | 2 |
| | 5472,0 | 3 |
| | 5467,0 | 4 |
| | 5463,0 | 5 |
| | 5408,5 | 2 |
| | 5392,5 | 2 |
| | 5352,0 | 1 |
| Vert | 5330,0 | 3 |
| | 5273,0 | 1 |
| | 5190,5 | 4 |
| | 5187,0 | 3 |
| | 5161,0 | 5 |
| | 5079,0 | 3 |
| | 5072,0 | 4 |
| | 4970,0 | 5 |
| Bleu | 4713,5 | 2 large. |
| | 4628,0 | 1 |
| | 4624,0 | 5 |
| | 4605,5 | 5 |
| | 4594,0 | 3 |
| | 4582,5 | 5 |
| | 4578,5 | 5 |
| | 4572,5 | 1 |
| | 4564,5 | 5 |
| | 4562,0 | 1 |
| | 4560,5 | 2 large. |
| Indigo | 4539,5 | 2 |
| | 4527,5 | 2 large. |
| | 4526,5 | 1 |
| | 4523,0 | 2 |
| | 4486,0 | 5 |
| | 4482,5 | 5 |
| | 4479,0 | 5 |
| | 4471,5 | 2 large. |
| | 4467,0 | 5 |
| | 4462,5 | 5 |
| | 4459,5 | 1 large. |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
| --- | --- | --- |
| Indigo (suite)... | 4448,5 | 3 large. |
| | 4443,5 | 3 |
| | 4428,0 | 2 |
| | 4419,0 | 2 |
| | 4410,0 | 5 |
| | 4398,5 | 5 |
| | 4391,5 | 2 |
| | 4385,5 | 2 |
| | 4382,0 | 2 |
| | 4365,0 | 5 |
| | 4296,0 | 1 larges. |
| | 4289,0 | 1 larges. |
| | 4185,5 | 3 larges. |
| | 4165,0 | 4 larges. |
| | 4149,0 | 4 |
| | 4136,5 | 4 |
| | 4132,5 | 4 |
| | 4127,0 | 5 |
| | 4124,0 | 5 |

Les solutions des sels de protoxyde de cérium n'offrent pas de phénomènes d'absorption dans la partie visible du spectre, mais bien dans la partie ultra-violette, où M. Soret a trouvé une bande d'absorption de longueur d'onde, 275 à 232.

Le chlorure et le sulfate de cérium offrent, d'après M. Soret, une fluorescence violette très prononcée, mais il n'en est pas de même de l'azotate ni du sulfate de protoxyde.

## § 6. — CÉRIUM MÉTALLIQUE

Il paraît que Wöhler le premier a réussi, en 1867, à obtenir le métal réduit, en chauffant du chlorure de cérium avec du sodium. Le métal de Wöhler était mélangé de lanthane et de didyme. MM. Hillebrand et Norton ont réalisé au laboratoire de Bunsen la réduction du chlorure de cérium avec un courant électrique. Ils ont ainsi obtenu le métal à l'état compact, en globules du poids de 6 grammes.

Le cérium de Hillebrand et Norton a la couleur du fer. Il possède un éclat métallique vif, la dureté de l'argent. Il est assez ductile ; il fond au rouge vif plus aisément que l'argent, moins facilement que l'antimoine. Sa densité est 6,628 à 6,728. A l'air sec, il conserve son éclat, mais à l'air humide, il se ternit assez vite. Chauffé à l'air, il s'enflamme et brûle en émettant une lumière plus intense encore que celle du magnésium. Il brûle aussi avec un éclat assez vif dans le gaz chlore, moins vivement dans les vapeurs de brome et sans ignition dans les vapeurs d'iode. A la température ordinaire, il décompose l'eau avec lenteur. Les acides étendus l'attaquent énergiquement, mais l'acide sulfurique froid et concentré, ainsi que l'acide azotique fumant, n'exercent sur lui

aucune action. Chauffé avec des phosphates ou des sulfates, il les réduit en phosphures et sulfures.

M. Radominski (1) a obtenu un alliage de cérium et de zinc contenant 30 pour 100 de cérium. Cet alliage est dur, cassant et facile à pulvériser. On l'obtient par la fusion du chlorure de cérium avec du zinc et du sodium.

## COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU CÉRIUM

### § 7. — PROTOXYDE DE CÉRIUM OU OXYDE CÉREUX

*Oxyde anhydre* ($Ce^2O^3$ ou $Ce^2O^3$). — Par la calcination de l'oxalate ou du carbonate de cérium dans un courant d'hydrogène, M. Rammelsberg a obtenu l'oxyde sous la forme d'une poudre gris bleuâtre, qui, après refroidissement, s'oxyde à l'air en donnant du bioxyde de cérium. D'après M. Popp, le bioxyde, chauffé dans un courant d'hydrogène, donne une poudre blanche qui devient rougeâtre à l'air. Par la calcination du bioxyde de cérium avec du borax dans un four à porcelaine, M. Nordenskiöld a obtenu de petits cristaux du système cubique, formes: $a^1$, $p$, $b^1$, densité, 6,937. Ils étaient inattaquables par les acides, à l'exception de l'acide sulfurique, qui a donné avec eux une masse orangée. Ce dernier caractère paraît indiquer que les cristaux étaient du bioxyde, mais il est plus probable qu'ils renfermaient en majeure partie du protoxyde, parce que 100 parties de ces cristaux ont donné 104,1 parties de bioxyde de cérium.

*Hydrate.* — Les alcalis produisent, dans les solutions des sels céreux, un précipité blanc et gélatineux d'hydrate, qui se colore à l'air, par l'oxydation, en rouge sale et en rouge jaunâtre. C'est une base très forte, qui décompose les sels d'ammonium. Il est insoluble dans les alcalis, mais il se dissout aisément dans les acides. La chaleur de neutralisation est, d'après M. Thomsen, pour l'acide sulfurique, 39,045 cal., et pour l'acide chlorhydrique, 36,240.

### § 8. — BIOXYDE DE CÉRIUM OU OXYDE CÉRIQUE

*Oxyde anhydre* ($CeO^2$ ou $CeO^2$). — On l'obtient par la calcination dans l'air de l'oxalate, de l'hydrate et de plusieurs sels de cérium. C'est une poudre jaune-citron ou saumonée, infusible et sans saveur. Chauffée dans un courant d'hydrogène, elle prend, d'après Bunsen, une couleur olivacée, mais son poids ne subit aucun changement. Chauffée avec du chlorate de potassium et de la potasse caustique, elle ne s'oxyde pas, d'après M. Rammelsberg. Densité, 6,739; chaleur spécifique, 0,0877 (Nilson et Pettersson).

(1) *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 194 (1875).

L'oxyde est très peu attaqué par les acides chlorhydrique et azotique. L'acide iodhydrique, ou un mélange d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium, le dissolvent avec séparation d'iode libre, correspondant à 4,6 pour 100 d'oxygène.

L'acide sulfurique attaque l'oxyde énergiquement, lorsqu'on chauffe le mélange, et il en résulte une masse orangée de sulfate cérique. Malgré l'insolubilité de l'oxyde pur dans les acides, il se dissout sans difficulté s'il est intimement mélangé avec des oxydes solubles. D'un autre côté, si l'oxyde est mélangé avec des quantités moindres des oxydes solubles, comme par exemple l'oxyde de lanthane et de didyme, ceux-ci restent insolubles avec l'oxyde cérique, lorsqu'on traite le mélange par les acides. Les alcalis et les carbonates en fusion n'exercent aucune action sur le bioxyde. Le bisulfate potassique en fusion l'attaque au contraire énergiquement.

*Hydrate* ($2CeO^2,3HO$ ou $Ce^2O(OH)^6$). — On l'obtient par l'action du chloro sur l'hydrate céreux en suspension dans une lessive de potasse ou lorsqu'on précipite des sels céreux avec des hypochlorites. C'est une poudre jaune ou orangée, qui attire l'acide carbonique de l'air et se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. Il donne, avec les acides, des solutions d'une couleur orange très foncée. Il est insoluble dans les alcalis, mais il se dissout dans les carbonates, et surtout dans les bicarbonates alcalins.

*Peroxydes de cérium.* — D'après Hermann, l'azotate de cérium donne, par la calcination, un peroxyde de cérium, ayant pour composition $Ce^5O^{12}$. D'aprés Stapff, il existe même un acide du cérium, mais les recherches de M. Erk ont prouvé que l'existence de ces oxydes supposés est très peu probable.

## § 9. — EXTRACTION DE L'OXYDE DE CÉRIUM

On se sert généralement, pour l'extraction de l'oxyde de cérium, de la cérite, minéral qui renferme environ 25 pour 100 d'oxyde céreux et 35 pour 100 d'oxydes de lanthane et de didyme. On a publié un grand nombre de méthodes pour effectuer cette extraction; la plus pratique paraît être la suivante :

On mélange le minéral, finement porphyrisé, avec de l'acide sulfurique concentré, en une pâte fluide. Le mélange s'échauffe et il devient bientôt assez solide. On le calcine dans un creuset à une température pas trop élevée.

Le résidu, coloré en rouge par l'oxyde de fer, est réduit en poudre qu'on projette par petites portions dans de l'eau à zéro. On traite la solution débarrassée par filtration de la silice et de l'oxyde de fer, par l'hydrogène sulfuré, qui précipite du molybdène, du bismuth, du cuivre, etc.

Après avoir ajouté de l'eau saturée de chlore, pour oxyder le fer au minimum, on précipite par l'acide oxalique. On obtient alors un précipité caséeux, qui se change bientôt, surtout à chaud, en une poudre cristalline et blanche avec une teinte violette. Par la calcination de l'oxalate lavé et séché, on obtient une poudre rouge brunâtre des oxydes mixtes de cérium, de lanthane et de didyme.

Pour la séparation de ces trois oxydes, on a plusieurs méthodes. On peut dis-

soudre l'oxalate dans l'acide chlorhydrique à l'aide de l'acide sulfureux. On précipite la solution avec de la potasse ou de la soude caustique et on traite les hydrates en suspension dans l'eau avec du chlore. Les oxydes de lanthane et de didyme se dissolvent en formant des chlorures et des hypochlorites, et l'oxyde de cérium reste comme hydrate jaune. Il contient encore de notables quantités d'autres oxydes; pour cette raison, il faut le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et répéter le traitement jusqu'à ce que la solution de l'hydrate dans l'acide chlorhydrique, réduite par l'acide sulfureux, ne présente plus les raies d'absorption du didyme (Mosander).

On peut aussi traiter les oxydes par l'acide sulfurique, dissoudre les sulfates formés dans l'eau froide et précipiter le sulfate basique de bioxyde de cérium par une grande quantité d'eau bouillante. Le sel de cérium doit être traité de la même manière plusieurs fois, et néanmoins il est assez difficile d'obtenir le sulfate basique exempt de didyme. D'après Bunsen, il faut dissoudre les oxydes dans l'acide azotique, évaporer à consistance sirupeuse, dissoudre le résidu dans l'eau et précipiter par l'eau bouillante contenant de l'acide sulfurique.

M. Debray traite les oxalates des oxydes mixtes par l'acide azotique concentré qui les transforme en azotates. On fond le mélange des azotates avec huit ou dix fois son poids d'azotate de potasse dans une capsule de porcelaine, et on maintient la masse fondue à 300 ou 350 degrés. L'azotate de cérium se décompose, et, lorsque le dégagement des vapeurs rutilantes a cessé, ce qui demande plusieurs heures, on arrête l'opération. Après le refroidissement, on dissout la masse fondue dans l'eau et on obtient ainsi une poudre jaunâtre, ou, si elle contient du didyme, rougeâtre. On la lave avec de l'eau acidulée d'acide azotique. En attaquant cette poudre par l'acide sulfurique à chaud, on la transforme facilement en sulfate cérique orangé, que l'on ramène par l'acide sulfureux à l'état de sel céreux. On précipite alors de nouveau par l'acide oxalique et on répète le traitement indiqué pour les oxalates mixtes. On obtient ainsi de l'oxyde parfaitement exempt de lanthane et de didyme. Les oxydes de didyme et de lanthane qui restent dans les solutions avec le nitre peuvent être précipités par de l'acide oxalique. S'il reste avec eux un peu de cérium, on calcine les oxalates et on dissout les oxydes dans l'acide azotique. On fond les azotates avec du nitre de la manière décrite, mais à une température dépassant 350 degrés. — Lorsqu'on a affaire à des mélanges ne contenant que de petites quantités de cérium, l'opération peut s'effectuer aussi bien sans le nitre (Cleve).

Cette méthode est rapide et pratique, mais si les matériaux contiennent du thorium, l'oxyde de cérium en contient aussi. Pour la séparation du thorium, il faut précipiter à divers reprises le cérium comme sel basique cérique ou bien comme sulfate double sodique.

## § 10. — SULFURE DE CÉRIUM ($Ce^2S^3$ ou $\text{Ͼe}^2S^3$)

Le cérium métallique ne brûle pas lorsqu'on le chauffe dans la vapeur du soufre (Hillebrand et Norton). Par la calcination du bioxyde dans la vapeur

du sulfure de carbone, M. Mosander a obtenu le sulfure sous forme d'une poudre rouge de minium. En chauffant l'oxyde avec du foie de soufre, il se forma du sulfure de cérium en paillettes jaune d'or, et ressemblant à l'or mussif. Le sulfure ainsi obtenu ne paraît pas conduire l'électricité. Il ne s'altère ni à l'air ni dans l'eau. Chauffé, il s'enflamme, et brûle déjà au-dessous du rouge. Les acides, même les plus faibles, le décomposent avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

### § 11. — OXYSULFURE DE CÉRIUM

Le sulfure se change, d'après Mosander, par l'action de l'hydrate potassique, en un oxysulfure vert de cérium. M. Lange a obtenu, en chauffant le bioxyde dans un courant d'hydrogène sulfuré, une poudre verdâtre qui contient du bioxyde et du sulfure de cérium en rapports variables.

### § 12. — CHLORURE DE CÉRIUM ($Ce^2Cl^3$ ou $CeCl^3$)

*Sel anhydre.* — Il se forme lorsqu'on brûle le cérium métallique ou le sulfure de cérium dans le chlore. On peut l'obtenir avec le chlorure cristallisé, qu'on mélange de sel ammoniac. On fond le mélange, très sec, dans un creuset. C'est une masse fusible.

*Sel cristallisé* ($Ce^2Cl^3,14HO$ ou $CeCl^3,7H^2O$). — De la solution sirupeuse, le chlorure se dépose en prismes plats et volumineux. Il est déliquescent et très soluble.

### § 13. — OXYCHLORURE DE CÉRIUM ($Ce^2O^2Cl$ ou $CeOCl$)

Par la calcination du chlorure cristallisé, Berzelius a obtenu l'oxychlorure comme une poudre blanche insoluble dans les acides. Wöhler obtint, en chauffant du chlorure (impur) avec du sodium, du cérium métallique et une poudre cristalline couleur de pourpre, de la composition indiquée. Par l'électrolyse du chlorure de cérium, M. Erk a obtenu le même oxychlorure en paillettes argentées. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas.

### § 14. — CHLORURES DOUBLES DE CÉRIUM

*Chloromercurate de cérium* ($Ce^2Cl^3,8HgCl,2HO$ ou $CeCl^3,4HgCl^2,10H^2O$). — C'est un sel très soluble, cristallisant en cubes incolores (Jolin).

*Chloroplatinate de cérium* ($Ce^2Cl^3,2PtCl^2,27HO$ ou $CeCl^3,PtCl^4,13\,^1/_2H^2O$). — Il forme de grands cristaux tabulaires, de couleur orangée. Il est peu alté-

rable dans l'air ; déliquescent dans l'air humide. Chauffé à 110 degrés, le sel perd 18 HO (Jolin). Les cristaux appartiennent au système tétragonal :

$b^{1/2} : b^{1/2} = 115°,48'$ (Topsöe).
Formes : $p$, $b^{1/2}$, $m$.

Clivage suivant $p$.

Le sel est isomorphe avec le chloroplatinate de lanthane et, d'après M. Marignac, aussi avec le sel de didyme.

*Chloroplatinite de cérium* ($Ce^2Cl^34PtCl,21\,HO$ ou $CeCl^3,2\,PtCl^2,10\,1/2\,H^2O$). — Il forme des prismes minces et déliquescents. Chauffé à 100 degrés, ce sel perd 15 HO (Nilson).

*Chlorostannate de cérium* ($Ce^2Cl^3,2\,SnCl^2,18\,HO$ ou $CeCl^3,SnCl^4,9\,H^2O$). — Il cristallise en grands cristaux incolores et déliquescents (Cleve).

*Chloroaurate de cérium* ($Ce^2Cl^3,AuCl^3,27\,HO$ ou $CeCl^3,AuCl^3,13\,{}^1/{}_2H^2O$). — Ce sel forme des prismes jaunes très solubles et déliquescents (Jolin). Les cristaux appartiennent probablement au système rhomboïdal oblique.

$p : h^1 = 110°$ ; $m : g^1 = 65°$ (Lang).
Formes : $p$, $m$, $o^1$, $g^1$.

*Sel double de chlorure de cérium et de cyanure de mercure* ($Ce^2Cl^3,6HgC^2Az,16\,HO$ ou $CeCl^3,3Hg(CAz)^2,8\,H^2O$). — Il a été obtenu par M. Alén en aiguilles asbestoïdes.

## § 15. — BROMURE DE CÉRIUM

La solution obtenue par la double décomposition du sulfate de cérium et du bromure de baryum donne, par l'évaporation, une masse de cristaux diffus et déliquescents (Jolin).

## § 16. — BROMOAURATE DE CÉRIUM ($Ce^2Br^3,AuBr^3,15\,HO$ ou $CeBr^3,AuBr^3,7\,{}^1/{}_2H^2O$)

Il forme des cristaux d'un brun foncé ou presque noir. Le sel est très soluble et déliquescent (Jolin).

## § 17. — IODURE DE CÉRIUM

Le bioxyde de cérium se dissout dans l'acide iodhydrique avec séparation

d'iode libre. Après la décoloration à l'aide d'hydrogène sulfuré, on obtient, de la solution concentrée, des cristaux incolores qui se colorent en brun à l'air (Lange).

### § 18. — FLUORURE CÉREUX

Il a été trouvé à l'état de minéral dans les environs de Fahlun et à Bastnäs. Il forme des prismes hexagonaux ($p$, $m$), de densité 4,7, et correspond, d'après l'analyse de Berzelius, à la formule $Ce^2Fl^3,HO$ ou $2\,CeFl^3,H^2O$. On l'obtient avec la même composition par l'addition d'acide fluorhydrique à la solution d'azotate céreux. C'est un précipité volumineux, qui devient plus compact lorsqu'on le chauffe. Séché, il forme des fragments semi-transparents qui, par la calcination à l'air, laissent du bioxyde de cérium. Les acides l'attaquent très peu ou très lentement. Le même fluorure paraît se former lorsqu'on précipite le sulfate céreux avec l'acide fluosilicique (Jolin).

Un oxyfluorure de cérium a été trouvé dans les environs de Fahlun aussi à l'état de minéral. Il n'est pas cristallin et possède une couleur jaune rougeâtre.

### § 19. — FLUORURE CÉRIQUE ($CeFl^2,HO$ ou $CeFl^4,H^2O$)

Il a été obtenu par M. Brauner, en traitant l'hydrate de bioxyde de cérium par l'acide fluorhydrique. C'est une masse jaune brunâtre. Chauffé, le sel perd de l'eau et le quart de son fluor, en donnant le fluorure $Ce^2Fl^3$. Calciné plus fortement à l'air, il donne du bioxyde de cérium.

### 20. — FLUORURE DOUBLE DE CÉRIUM ET DE POTASSIUM ($4\,CeFl^2,3\,KFl,4\,HO$ ou $2\,CeFl^4,3\,KFl,2\,H^2O$)

En faisant digérer de l'hydrate cérique, récemment préparé, avec du fluorure acide de potassium, M. Brauner a obtenu ce sel double comme une poudre presque blanche ou jaunâtre et insoluble dans l'eau. Sous le microscope, il paraît être cristallin.

### § 21. — CYANURE DE CÉRIUM

Il ne paraît pas exister à l'état isolé, mais on connaît des sels doubles renfermant du cyanure de cérium.

*Ferrocyanure de cérium et de potassium* ($KC^2Az,Ce^23C^2Az,2FeC^2Az,6\,HO$ ou $CeK(CAz)^6Fe,3H^2O$). — C'est le précipité blanc, verdâtre après dessiccation, qui se forme par l'addition de ferrocyanure de potassium à la solution d'azotate de cérium (Jolin).

*Ferricyanure de cérium* ($Ce^2 3C^2Az,Fe^2 3C^2Az,8HO$ ou $Ce(CAz)^6Fe,4H^2O$). — Par l'addition de ferricyanure de potassium à la solution d'azotate de cérium, on n'obtient pas de précipité, mais par l'addition d'alcool il s'en forme un d'une couleur jaune verdâtre sale, soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool (Jolin).

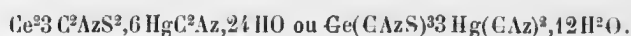
*Platinocyanure de cerium* ($Ce^2 3C^2Az,3PtC^2Az,18HO$ ou $2Ce(CAz)^3,3Pt(CAz)^2,18H^2O$). — Il forme des cristaux jaunes ou verts avec un reflet bleu. Par dessiccation sur l'acide sulfurique, le sel prend une couleur brune et perd 6 HO. Chauffé à 100 degrés, il noircit et perd 15 HO. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique (Topsöe).

$$m : m = 121°,59 ; e^1 : e^1 = 124°,27' ; m : e^1 = 117°,20'.$$
Formes : $m$, $e^1$, $g^1$, $d^1$, $b^{1/3}$, $g^1$.

Densité, 2,657.

§ 22. — SULFOCYANATE DE CÉRIUM ($Ce^2 3C^2AzS^2,14HO$ ou $Ce(CAzS)^3,7H^2O$)

Il constitue des prismes incolores et déliquescents. Avec le cyanure de mercure, il forme un sel double ayant pour formule :


$$Ce^2 3C^2AzS^2,6HgC^2Az,24HO \text{ ou } Ce(CAzS)^3 3Hg(CAz)^2,12H^2O.$$

Ce sel double forme de grands cristaux tabulaires, aisément solubles dans l'eau. A l'air, ces cristaux deviennent blancs. Le sel perd, par dessiccation sur l'acide sulfurique, 14 HO et, à 100 degrés, 20 HO.

Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$p : h^1 = 92°,39' ; p : b^{1/2} = 108°,44 ; h^1 : b^{1/2} = 68°,41' \text{ (Topsöe).}$$
Formes : $p$, $h^1$, $a^1$, $o^1$, $m$, $b^{1/2}$, $d^{1/2}$.

Clivage très facile suivant $h^1$.
Macles fréquentes, avec plan d'assemblage parallèle à $h^1$.
Densité, 2,692.

§ 23. — SÉLÉNIURE DE CÉRIUM

Lorsque Mosander chauffa, dans un courant d'hydrogène, du sélénite de cérium, il obtint une poudre rouge brunâtre, émettant une odeur désagréable. L'eau n'exerçait aucune action sur ce produit, mais les acides le dissolvaient en dégageant de l'hydrogène sélénié.

### § 24. — PHOSPHURE DE CÉRIUM

Mosander a obtenu, en chauffant au blanc le bioxyde de cérium dans un courant d'hydrogène phosphoré, un produit grisâtre, constituant probablement un mélange de phosphure et de phosphate.

### § 25. — SILICIURE DE CÉRIUM

M. Ullik l'a obtenu en traitant par un courant électrique un mélange de fluorure de cérium et de fluorure de potassium, maintenu en fusion dans un creuset de porcelaine. A l'électrode négative, il se déposa sous la forme d'un corps noir, insoluble dans les acides et brûlant lorsqu'on le chauffa à l'air.

### § 26. — CARBURE DE CÉRIUM ($CeC^3$ ou $CeC^4$)

Ce carbure a été obtenu par divers savants comme une poudre noire insoluble dans les acides. Il se forme lorsqu'on chauffe, à l'abri de l'air ou dans un courant d'hydrogène, l'oxalate ou le formiate de cérium (Mosander, Delafontaine).

## SELS OXYGÉNÉS DU CÉRIUM

### § 27. — SULFITE CÉREUX ($Ce^2O^33SO^2,3HO$ ou $Ce^23SO^3,3H^2O$)

La solution du carbonate céreux dans l'acide sulfureux aqueux dépose, lorsqu'on la chauffe, un précipité d'aiguilles microscopiques, qu'on sépare du liquide chaud, parce qu'il se redissout pendant le refroidissement. Séché dans le vide, il correspond à la formule donnée (Jolin).

### § 28. — SULFATES CÉREUX

*Sel anhydre* ($Ce^2O^33SO^3$ ou $Ce^23SO^4$). — On l'obtient par calcination audessous du rouge des sulfates hydratés. C'est une poudre blanche, terreuse, qui, chauffée fortement, laisse du bioxyde de cérium. Il est assez soluble dans l'eau refroidie lorsqu'on l'y jette par petites portions. Si l'on cherche à le dissoudre par portions plus considérables, il s'hydrate et ne se dissout qu'avec lenteur. 100 parties d'eau à zéro peuvent dissoudre 16 parties de sulfate anhydre; à 20 degrés environ 18 parties et à 100 degrés environ 2 parties (Jolin).

D'après Bührig, 100 parties d'eau dissolvent à 20 degrés 8,3 parties du sel

anhydre, à 45 degrés 8,08 parties, à 60 degrés 4,95 parties et, à 100 degrés 0,505 partie.

Il est insoluble dans l'alcool. Densité, 3,916 (Pettersson). Chaleur spécifique, 0,1168 (Nilson et Pettersson).

*Sels hydratés.* — Il en existe une série :

*a.* $Ce^2O^33SO^3,5HO$ ou $Ce^23SO^4,5H^2O$. — Il cristallise lorsqu'on évapore au bain-marie la solution concentrée du sel anhydre. Il forme des prismes incolores et radiés, probablement clinorhombiques, qui sont inaltérables à l'air. Le sel perd, de 190 à 200 degrés, 4HO (Jolin). Densité, 3,22 à 3,243 (Pettersson). Chaleur spécifique, 0,1999 (Nilson et Pettersson). La chaleur, qui se dégage par la solution dans l'eau, est, d'après M. Thomsen, 8,070 cal.

*b.* $Ce^2O^3SO^3,6HO$ ou $Ce^23SO^4,6H^2O$. — Il se forme à peu près dans les mêmes circonstances que le sel précédent auquel il ressemble (Hermann, Jolin).

*c.* $Ce^2O^33SO^3,8HO$ ou $Ce^23SO^4,8H^2O$. — Il se dépose par l'évaporation à la température ordinaire de la solution du sel anhydre dans l'eau contenant de l'acide libre. Le sel forme des cristaux de forme octaédrique appartenant au système du prisme rhomboïdal droit.

$$e^{1/4} : e^{1/4} = 31°,40'; \ b^{1/2} : b^{1/2} = 114°,12' \quad \text{(Marignac)}.$$
$$\text{Formes} : b^{1/2},\ b^{1/4},\ e^{1/4},\ b^{3/8},\ b^{3/10}.$$

Le sel perd, à 100 degrés, 4HO. 100 parties d'eau à 20 degrés dissolvent, d'après M. Jolin, environ 15 parties du sel.

*d.* $Ce^2O^33SO^3,9HO$ ou $Ce^23SO^4,9H^2O$. — Par l'évaporation de la solution du sulfate de cérium à 40 — 50 degrés, on obtient de petits prismes parfaitement isomorphes avec le sulfate de lanthane. Ils appartiennent au système rhomboédrique :

$$p : p = 142°,30' \quad \text{(Marignac)}.$$
$$\text{Formes} : p,\ e^2 \text{ et quelques autres.}$$

*e.* $Ce^2O^33SO^3,12HO$ ou $Ce^23SO^4,12H^2O$. — Par l'évaporation à la température ordinaire de la solution du sulfate de cérium, on obtient des aiguilles minces, efflorescentes, qui, d'après les analyses de M. Jolin, paraissent avoir la composition indiquée.

*Sels basiques.* — Ils se forment par l'addition d'ammoniaque à la solution du sulfate ou par la calcination du sulfate anhydre. Ils n'ont pas été analysés.

## § 29. — SULFATES CÉREUX DOUBLES

*Sulfates céreux potassiques.* — On connaît au moins trois sels doubles :

*a.* $Ce^2O^33SO^3,3KOSO^3$ ou $CeK^33SO^4$. — On l'obtient par l'addition de sulfate potassique en excès à la solution d'un sel de cérium, ou lorsqu'on chauffe

à 50 degrés des solutions mélangées de poids équivalents des sels simples. Il forme des croûtes cristallines, peu solubles dans l'eau et insolubles dans une solution saturée de sulfate potassique.

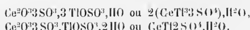
*b.* $Ce^{2}O^{3}3SO^{3},2KOSO^{3},2HO$ ou $Ce^{2}K^{4}5SO^{4},2H^{2}O$. — Ce sel double a été obtenu par M. Hermann, en mélangeant les solutions de 1 partie de sulfate céreux et de 2 parties de sulfate potassique. Il ressemble au précédent.

*c.* $Ce^{2}O^{3}3SO^{3},KOSO^{3},2HO$ ou $CeK2SO^{4},H^{2}O$. — Un sel double de cette composition a été analysé par M. Czudnowicz, qui l'a obtenu en mélangeant des solutions de 2 parties de sulfate céreux et 1 partie de sulfate potassique. Il forme comme les autres sels doubles une poudre blanche et cristalline.

*Sulfate céreux sodique* ($Ce^{2}O^{3}3SO^{3},NaOSO^{3},2HO$ ou $CeNa2SO^{4},H^{2}O$). — Les solutions de sulfate céreux et de sulfate sodique mélangées déposent, lorsqu'on les chauffe légèrement, une poudre blanche et cristalline. Elle est peu soluble dans l'eau pure, mais elle se dissout aisément par l'addition d'un acide. Dans une solution saturée de sulfate de sodium le sel double est insoluble (Czudnowicz, Jolin).

*Sulfate céreux ammoniacal* ($Ce^{2}O^{3}3SO^{3},AzH^{4}OSO^{3},8HO$ ou $CeAzH^{4},2SO^{4},4H^{2}O$). — On obtient ce sel double par l'évaporation des solutions mélangées des sels simples. Il est assez soluble et cristallise en prismes aplatis, brillants (Jolin).

*Sulfates doubles de cérium et de thallium.* — Il en existe deux, à savoir :



$Ce^{2}O^{3}3SO^{3},3TlOSO^{3},HO$ ou $2(CeTl^{3}3SO^{4}),H^{2}O$,
$Ce^{2}O^{3}3SO^{3},TlOSO^{3},2HO$ ou $CeTl2SO^{4},H^{2}O$.

M. Zschiesche a obtenu le premier de ces sels par le mélange des solutions des sels simples. A la température ordinaire il se forme une poudre cristalline.

L'autre sel double se dépose, lorsqu'on chauffe légèrement les solutions concentrées des sels simples. Il forme des croûtes cristallines.

*Sulfates doubles de cérium et de lutéocobalt* ($Ce^{2}O^{3}3SO^{3},Co^{2}O^{3}3SO^{3},6AzH^{3},HO$ ou $Ce,Co6AzH^{3},3SO^{4},1/2H^{2}O$). — Il a été obtenu par M. Wing comme un précipité cristallin d'une belle couleur jaune.

*Sulfates doubles de cérium et de roséocobalt* ($Ce^{2}O^{3}3SO^{3},Co^{2}O^{3}3SO^{3},5AzH^{3},5HO$ ou $Ce,Co5AzH^{3},3SO^{3},2\frac{1}{2}H^{2}O$). — Il a été obtenu avec un excès de sel de cobalt (Wing).

*Sulfate de cérium et d'éthyle* ($Ce^{2}O^{3}3SO^{3},3C^{4}H^{5}OSO^{3},18HO$ ou $Ce3C^{2}H^{5},3SO^{4},9H^{2}O$). — Il forme de beaux cristaux inaltérables (Alén). Ces cristaux appartiennent au système hexagonal.

$b^{1} : b^{1} = 150°,46'$ (Topsöe).
Formes : $b^{1}$, $a^{1}$, $h^{1}$, $m$.

Clivage facile suivant *m*.

## § 30. — SULFATES CÉRIQUES

*Sel neutre* ($CeO^2 2SO^3,4HO$ ou $Ce2SO^4,4H^2O$). — Par l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de cérium il se forme des sulfates cériques, du sulfate céroso-cérique et de l'oxygène ozonisé. Par la cristallisation de la solution orangée de ces sels le sulfate céroso-cérique se dépose d'abord et plus tard le sulfate cérique. Le sel neutre est une masse cristalline, jaune de soufre. Il est soluble dans l'eau, mais la solution dépose bientôt des sels basiques insolubles. M. Erk a obtenu le sel en agrégats botryoïdes bruns contenant 7 HO.

*Sel basique* ($4CeO^2,3SO^3,6HO$ ou $(CeO)^4(OH)^2 3SO^4,5H^2O$). — Lorsqu'on étend d'eau la solution du sel neutre, on obtient un précipité amorphe, caséeux, presque insoluble dans l'eau, dont la composition correspond sensiblement à la formule donnée. Par des lavages prolongés, surtout avec de l'eau bouillante, le sel perd de l'acide sulfurique.

## § 31. — SULFATE CÉROSO-CÉRIQUE ($Ce^2O^3 3SO^3,3CeO^2 2SO^3,31HO$ ou $Ce^2 3SO^4,3Ce2SO^4,31H^2O$)

Par la cristallisation du produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de cérium, on obtient ce sel en prismes orangés hexagonaux.

$p : b^1 = 110°,0'$ (Rammelsberg).
Formes : $p$, $m$, $b^1$, $b^{1/8}$.

L'eau décompose ce sel en formant des masses visqueuses de sels basiques. Chauffé, il perd de l'oxygène et donne du sulfate céreux.

## § 32. — SELS DOUBLES DU SULFATE CÉRIQUE

*Sel potassique.* — Par l'addition de sulfate potassique à la solution du sulfate de bioxyde de cérium, on obtient, d'après Mosander, un précipité jaune et cristallin, insoluble dans une solution saturée de sulfate potassique. L'eau le décompose avec formation de sels basiques peu solubles. D'après les analyses de M. Rammelsberg, ce produit a une composition variable et contient du sulfate cérique, du sulfate céreux et du sulfate potassique. M. Marignac a obtenu, en abandonnant à l'évaporation spontanée les solutions mélangées de sulfate céroso-cérique et de sulfate potassique, de petits cristaux jaunes ayant la composition :



$CeO^2 2SO^3,2KOSO^3,2HO$ ou $CeK^4 4SO^4,2H^2O$.

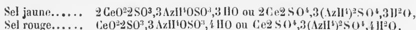
Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique :

$d^{1/2} : d^{1/2} = 92°,23'$ ; $b^{1/2} : b^{1/2} = 83°,4$ ; $p : h^1 = 100°,44'$ (Rammelsberg).
Formes : $d^{1/2}$, $b^{1/2}$, $p$, $h^1$, $a^2$, $a^{3/2}$, $g^1$, $e^2$.

*Sels doubles ammoniacaux.* — Par l'évaporation des solutions mélangées des sels simples on obtient d'abord de petits cristaux jaunes peu solubles et plus tard des cristaux rouges, trichromatiques, qui s'altèrent un peu dans l'air. Ils sont assez solubles dans l'eau, et donnent une solution jaune. Ils cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

$d^{1/2} : d^{1/2} = 122°,5'$ ; $b^{1/2} : b^{1/2} = 111°,30'$ ; $p : h^1 = 96°,30'$ (Rammelsberg).
Formes : $h^1$, $g^1$, $p$, $b^{1/2}$, $d^{1/2}$, $e^1$.

M. Rammelsberg, qui a étudié ces sels doubles, a, par leur analyse, trouvé des nombres qui conduisent aux formules :


Sel jaune...... $2CeO^2 2SO^3, 3AzH^4OSO^3, 3HO$ ou $2Ce2SO^4, 3(AzH^4)^2SO^4, 3H^2O$,
Sel rouge...... $CeO^2 2SO^3, 3AzH^4OSO^3, 4HO$ ou $Ce2SO^4, 3(AzH^4)^2SO^4, 4H^2O$.

*Sulfate cérique avec sulfate ammoniacal de cobalt.* — M. Wing a obtenu quelques sels doubles avec lutéocobalt et roséocobalt, mais il n'est pas possible de calculer d'après ses analyses des formules probables.

### § 33. — HYPOSULFATE CÉREUX ($Ce^2O^3 3S^2O^5, 24HO$ ou $Ce^2 3S^2O^6, 24H^2O$)

La solution, obtenue par la double décomposition de l'hyposulfate de baryum et du sulfate céreux, dépose, d'après M. Jolin, des cristaux larges ou des tables hexagonales, qui sont très solubles dans l'eau et inaltérables à l'air. Par la dessiccation sur l'acide sulfurique, ce sel perd 20 équiv. HO.

### § 34. — PERCHLORATE CÉREUX ($Ce^2O^3 3ClO^7, 16HO$ ou $Ce3ClO^4, 8H^2O$)

M. Jolin l'a obtenu en faisant réagir le perchlorate de baryum sur le sulfate céreux. Il se dépose par l'évaporation sur l'acide sulfurique en tables mal définies et très déliquescentes.

### § 35. — BROMATE CÉREUX ($Ce^2O^3, 3BrO^5, 18HO$ ou $Ce3BrO^3, 9H^2O$)

Par la double décomposition entre le sulfate céreux et le bromate de baryum, M. Rammelsberg a obtenu ce sel sous forme de cristaux radiés et de prismes aplatis, qui ne perdent pas leur eau par la dessiccation sur l'acide sulfurique.

§ 36. — IODATE CÉREUX ($Ce^2O^3 3IO^5,4HO$ ou $Ce3IO^3,2H^2O$)

C'est une poudre blanche et amorphe, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Les acides le décomposent avec facilité. On l'obtient par l'addition d'acide iodique ou d'un iodate aux solutions des sels céreux. Le sel perd à 100 degrés 1 équiv. $H^2O$ (Jolin).

L'acide periodique donne avec l'acétate céreux un précipité, qui momentanément devient jaune par suite de la réduction de l'acide periodique (Jolin).

§ 37. — SÉLÉNITES CÉREUX

*Sel neutre* ($Ce^2O^3 3SeO^2,12HO$ ou $Ce^2 3SeO^3,12H^2O$). — On l'obtient par l'addition d'acide sélénieux à la solution d'acétate céreux, ou d'ammoniaque aux solutions mélangées de l'azotate céreux et de l'acide sélénieux (Jolin).

M. Nilson l'a préparé par l'action d'acide sélénieux sur le sel basique. C'est une poudre blanche et amorphe, insoluble. Le sel, examiné par M. Jolin, renfermait après dessiccation sur l'acide sulfurique, seulement 3 HO.

*Sel basique* ($2Ce^2O^3,5SeO^2,30HO$ ou $2Ce^2O^3,5SeO^2,30H^2O$). — Un excès de sélénite de sodium donne avec le sulfate céreux un précipité blanc et amorphe (Nilson).

*Sel acide a.* ($Ce^2O^3 4SeO^2,5HO$ ou $Ce^2O^3 4SeO^4,5H^2O$). — Il a été obtenu par M. Jolin par l'action de l'acide sélénieux sur le carbonate céreux. Il forme des petites aiguilles minces, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide sélénieux et d'autres acides. Il est inaltérable à l'air. D'après M. Nilson, qui l'a obtenu par l'action de l'acide sélénieux sur ce sel basique, le sel renferme 6 HO et forme des agrégats arrondis composés d'aiguilles microscopiques.

*Sel acide b.* ($Ce^2O^3 6SeO^2,5HO$ ou $Ce^2O^3 6SeO^2,5H^2O$). — Par la digestion du sel basique avec un grand excès d'acide sélénieux, M. Nilson a obtenu ce sel en paillettes microscopiques, que l'eau ne décompose pas.

§ 38. — SÉLÉNIATES CÉREUX

Les séléniates céreux cristallisent, comme le sulfate, avec des quantités d'eau variables. M. Jolin, qui a étudié ces sels, a décrit les composés suivants:

*a.* $Ce^2O^3 3SeO^3,6HO$ ou $Ce^2 3SeO^4,6H^2O$. — Il forme, par l'évaporation à chaud (au bain-marie), des aiguilles minces et radiées, qui perdent à 100 degrés 2 équiv. d'eau.

*b.* $Ce^2O^3 3SeO^3,9HO$ ou $Ce^2 3SeO^4,9H^2O$. — Il a été obtenu par l'évaporation d'une solution acide au bain-marie et il ressemble au sel précédent,

mais il ne perd rien à 100 degrés. Par l'évaporation spontanée d'une solution acide de séléniate on obtient des agrégats arrondis contenant 9 ou 8 HO.

*c.* $Ce^2O^3 3 SeO^3, 12 HO$ ou $Ce^2 3 SeO^4, 12 H^2O$. — Il a été obtenu par l'évaporation sur l'acide sulfurique et forme des aiguilles minces.

### § 39. — SELS DOUBLES DU SÉLÉNIATE CÉREUX

*Séléniate de cérium et de potassium* ($Ce^2O^3 3 SeO^3, 5 KOSeO^3$ ou $CeK^5 4 SeO^4$). — Il a été obtenu par M. Jolin par l'évaporation spontanée des solutions mélangées de quantités équivalentes des sels simples. Il forme des croûtes blanches, plus solubles que les sulfates doubles.

*Séléniate de cérium et de sodium* ($Ce^2O^3 3 SeO^3, NaOSeO^3, 5 HO$ ou $CeNa 2 SeO^4 2 \, ^1/_2 H^2O$). — Il forme de petits cristaux incolores, assez solubles, qui se déposent des solutions mélangées des sels simples. Le sel perd à 200 degrés 4 équiv. HO (Jolin).

*Séléniate de cérium et d'ammonium* ($Ce^2O^3 3 SeO^3, AzH^4OSeO^3, 9 HO$ ou $Ce(AzH^4) 2 SeO^4 4 \, ^1/_2 H^2O$). — Il forme des prismes incolores, aisément solubles, qui perdent par dessiccation sur l'acide sulfurique 1 équiv. HO et deviennent anhydres à 100 degrés (Jolin).

### § 40. — AZOTATE CÉREUX ($Ce^2O^3 3 AzO^5, 6 HO$ ou $Ce^2 3 AzO^3, 3 H^2O$)

Il a été obtenu par la double décomposition entre le sulfate et l'azotate de baryum et forme une masse de prismes radiés et incolores. Il est très soluble dans l'eau. Il perd par dessiccation sur l'acide sulfurique $2 \, ^1/_2$ HO et à 100 degrés 5 équiv. HO (Jolin).

### § 41. — SELS DOUBLES DE L'AZOTATE CÉREUX

D'après les recherches de MM. Lange et Holzmann, l'azotate céreux forme des sels doubles avec les azotates de plusieurs métaux. Ces sels doubles cristallisent généralement en tables hexagonales.

*Sel potassique* ($Ce^2O^3 3 AzO^5, 2 KOAzO^5, 4 HO$ ou $CeK^2 5 AzO^3, 2 H^2O$). — Il forme de petits cristaux incolores.

*Sel d'ammonium* [$2(Ce^2O^3 3 AzO^5) 3 AzH^4OAzO^5, 24 HO$ ou $Ce^2(AzH^4)^3 9 AzO^3$, $12 H^2O$]. — Il forme une poudre cristalline ou une masse de prismes radiés.

*Sel de magnésium* ($Ce^2O^3 3 AzO^5, 3 MgOAzO^5, 24 HO$ ou $Ce^2 Mg^3 12 AzO^3, 24 H^2O$). — Il forme de gros cristaux qui perdent 9 HO à 110 degrés (Lange). D'après

M. Holzmann, le sel renferme 18 HO. Les cristaux appartiennent au système rhomboédrique.

$p : = 82°,0'$ (Rammelsberg).
Formes observées : $p$, $a^1$ avec quelques autres.

*Sel de zinc* ($Ce^2O^3 3AzO^5 3ZnOAzO^5, 24HO$ ou $Ce^2Zn^3 12AzO^3, 24H^2O$). — Il forme des cristaux volumineux et incolores.

*Sel de manganèse* ($Ce^2O^3 3AzO^5, 3MnOAzO^5, 24HO$ ou $Ce^2Mn^3 12AzO^3, 24H^2O$). — Grands cristaux rouges, qui perdent à 150 degrés la moitié de leur eau de cristallisation.

*Sel de cobalt* ($Ce^2O^3 3AzO^5, 3CoOAzO^5, 24HO$ ou $Ce^2Co^3 12AzO^3, 24H^2O$). — Cristaux bruns et déliquescents.

*Sel de nickel* ($Ce^2O^3 3AzO^5, 3NiOAzO^5, 24HO$ ou $Ce^2Ni^3 12AzO^3, 24H^2O$). — Grands cristaux vert-émeraude, inaltérables à l'air, qui appartiennent au système rhomboédrique.

$p : p = 110°,46'$ (Carius).
Formes : $p$, $a^1$.

## § 42. — AZOTATE CÉRIQUE

La solution de l'hydrate cérique dans l'acide azotique donne par l'évaporation une masse orangée et déliquescente, qui chauffée laisse un résidu soluble dans l'eau en donnant un liquide opalescent. Évaporée à siccité, la solution laisse une masse rouge résineuse d'un azotate basique (Delafontaine). Lorsqu'on mélange avec de l'eau bouillante et acidulée par de l'acide azotique une solution d'azotate, on obtient un précipité floconneux et jaune d'un sel basique. Séché, ce sel basique forme des fragments résinoïdes, non transparents, d'une couleur jaune. Les analyses de M. Erk semblent indiquer la composition :



$$5CeO, A^2zO^5, HO.$$

Cependant il est plus probable que la composition est variable.

D'après M. Ordway, la solution de l'azotate neutre peut dissoudre de l'hydrate pour former un sel tribasique. Lorsqu'on ajoute plus d'hydrate il se forme un sel basique insoluble, mais par l'addition de carbonate de baryum il peut se former dans la solution un sel hexabasique.

## § 43. — SELS DOUBLES DE L'AZOTATE CÉRIQUE

L'azotate cérique s'unit avec des azotates de potassium, d'ammonium et de

sodium en formant des sels doubles cristallisables. M. Holzmann, qui a étudié ces sels doubles, a aussi décrit des sels doubles des azotates de magnésium, de zinc et de nickel, mais les recherches de M. Zschiesche et de M. Rammelsberg ont prouvé que ces derniers sels ne sont que les sels doubles de l'azotate céreux contenant un peu d'azotate cérique, qui les a colorés en orange. Avec les azotates de barynm, de calcium, de fer, de manganèse, de cobalt, de chrome, de cuivre et de plomb, M. Holzmann n'a pas pu obtenir de sels doubles.

*Sel double de potassium* [$2(CeO^2 2AzO^5, KOAzO^5)3HO$ ou $2(CeK^2 6AzO^3)3H^2O$]. — Il forme des prismes hexagonaux bien nets, d'une couleur orangée.

*Sel double de sodium.* — Il forme des aiguilles rouges qui n'ont pas été analysées.

*Sel double d'ammonium* [$2(CeO^2 2AzO^5, AzH^4OAzO^5)3HO$ ou $2(Ce(AzO^4)^2 6AzO^4)3H^2O$]. — Il forme de petits prismes orangés et déliquescents.

§ 44. — PLATINOAZOTITE CÉREUX ($Ce^2 3Az^2O^8 Pt, 18HO$ ou $Ce^2 3(Pt4AzO^2), 18H^2O$)

Il cristallise d'une solution concentrée en tables jaunâtres assez volumineuses. Il perd à 100 degrés 15HO (Nilson).

45. — PLATINOIODO-AZOTITE CÉREUX ($Ce^2 3AzO^4 IPt, 18HO$ ou $Ce^2 3(PtAz^2O^4I^2), 18H^2O$)

Il forme, d'après M. Nilson, une masse verdâtre.

§ 46. — HYPOPHOSPHITE CÉREUX ($Ce^2O^3 3PO^3H^2, 2HO$ ou $Ce3PO^2H^2, H^2O$)

M. Rammelsberg l'a obtenu en croûtes cristallines, solubles avec difficulté.

§ 47. — ORTHOPHOSPHATE CÉREUX ($Ce^2O^3PO^5$ ou $CePO^4$)

Il forme avec les phosphates du lanthane et du didyme, etc., le minéral *monazite* (kararfvite, edwardsite).

La monazite cristallise dans le système rhomboïdal oblique.

$m : m = 93°,23'$; $e^1 : e^1 = 96°,18'$; $o^1 : h^1 = 140°,44'$ (Kokscharow).
Formes : $h^1$, $g^1$, $m$, $o^1$, $e^1$, $a^1$.

Dureté, 4,9-5,25. Densité, 5-5,5.

Il a été obtenu par M. Jolin par l'évaporation d'une solution du chlorure céreux avec de l'acide orthophosphorique libre. Lorsqu'on reprend le résidu par l'eau, on obtient une masse blanche, qui séchée sur l'acide sulfurique renferme 4 HO. En calcinant le phosphate avec du chlorure de cérium, M. Radominsky a obtenu le sel anhydre en cristaux ressemblant à la monazite.

### § 48. — ORTHOPHOSPHATE CÉRIQUE

En précipitant le sulfate ou l'azotate cérique par le phosphate de sodium, M. Hartley a obtenu un produit jaune, ayant pour composition :



$4\,CeO^2,3\,PO^5,26\,HO$ ou $Ce^4H^2(PO^4)^6,25\,H^2O$.

### § 49. — PYROPHOSPHATE CÉREUX ($Ce^2O^3,HO,2\,PO^5,6\,HO$ ou $CeH,P^2O^7,3\,H^2O$)

Par l'action de l'acide pyrophosphorique sur le carbonate de cérium, M. Jolin a obtenu le pyrophosphate en aiguilles microscopiques arrangées en globules blancs. Le sel est assez peu soluble.

### § 50. — PYROPHOSPHATE DE CÉRIUM ET DE SODIUM ($Ce^2O^3,NaO,2\,PO^5$ ou $CeNaP^2O^7$)

Il a été obtenu par M. Wallroth par l'action du sel de phosphore en fusion sur le bioxyde de cérium. Il forme des prismes microscopiques réunis en masses aplaties.

### § 51. — MÉTAPHOSPHATE CÉREUX ($Ce^2O^3 3\,PO^5$ ou $Ce3\,PO^3$)

M. Rammelsberg a obtenu ce composé par la calcination du résidu laissé par l'évaporation de l'hypophosphite de cérium avec de l'acide azotique.

### § 52. — ARSÉNIATE CÉREUX

MM. Hisinger et Berzelius ont trouvé que le chlorure (impur) de cérium ne donne pas de précipité avec l'acide arsénique. Lorsqu'ils ont fait digérer l'oxyde (impur) avec cet acide en excès, ils ont obtenu un sel insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide arsénique. La solution donna par l'évaporation une masse amorphe et transparente.

## § 53. — SILICATE CÉREUX

*Orthosilicate* ($2Ce^2O^33SiO^2$ ou $Ce^23SiO^4$). — La cérite est principalement un mélange des orthosilicates de cérium, de lanthane et de didyme. Ce minéral a été trouvé seulement à Bastnäs en Westmanland, en Suède. Il forme des masses non cristallisées d'une couleur rouge sale. Densité, 4,86. On n'a trouvé qu'une fois des cristaux. D'après les déterminations de M. Nordenskiöld, ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit. Le minéral est isomorphe avec le péridot.

$h^1 : a^1 = 129°,8'$ ; $h^1 : m = 135°,2'$.
Formes : $m$, $h^2$, $h^1$, $g^1$, $a^1$, $p$ et quelques autres.

Dureté, 5,5.

## § 54. — CARBONATE CÉREUX ($Ce^2O^33CO^2,5HO$ ou $Ce^23CO^3,5H^2O$)

On l'obtient par l'addition d'une solution de carbonate d'ammonium à la solution de sulfate céreux. Il se dégage de l'acide carbonique et il se dépose un précipité volumineux, qui après quelques jours se change en une masse d'aiguilles extrêmement minces. Après un lavage prolongé, il ne contient plus ni acide sulfurique ni ammoniaque. Séché, le carbonate forme une masse argentée. Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans les carbonates et bicarbonates alcalins.

Le carbonate cérique n'a pas été obtenu à l'état de pureté.

## § 55. — CARBONATE CÉREUX AVEC FLUORURE CÉREUX

Dans le règne minéral il se trouve des sels doubles de carbonate de cérium (lanthane et didyme) avec des fluorures.

$Ce^2FlO^22CO^2$ ou $CeFlCO^3$. — C'est la hamartite de M. Nordenskiöld, qu'on a trouvé comme une rareté extrême à Bastnäs. Il forme de petits cristaux jaunâtres, probablement rhombiques. Densité, 4,93. Dureté, 4.

$3(Ce^2(OH)O^22CO^2)Ce^2Fl^3$ ou $3CeOHCO^3,CeFl^3$. — C'est la kyschtimite, minéral amorphe. Densité, 4,784. Couleur brun jaunâtre.

## § 56. — CARBONATE CÉREUX AVEC FLUORURE DE CALCIUM

$Ce^2O^33CO^2,CaFl$ ou $Ce^23CO^3,CaFl^2$. — C'est la *parisite*, cristallisant dans le système hexagonal.

$b^1 : b^1 = 164°,58'$.
Formes : $b^1$, $p$.

Clivage suivant $p$. Densité, 4,35. Dureté, 4,5.

## § 57. — SELS DOUBLES DU CARBONATE CÉREUX

*Carbonate de cérium et de potassium* ($Ce^2O^3 3CO^2,KOCO^2,3HO$ ou $2(CeK4\,CO^3)3\,H^2O$). — Il a été obtenu par M. Jolin. On ajoute à une solution bouillante de bicarbonate de potassium la solution d'un sel céreux. Après quelques minutes on abandonne le tout dans un flacon fermé, qu'on remplit complètement. Quelques jours plus tard le précipité s'est transformé en aiguilles légères et minces, qui ont un éclat argentin. A l'état humide, le sel s'oxyde dans l'air et prend une couleur jaunâtre.

*Carbonate de cérium et de sodium* ($Ce^2O^3 3\,CO^2,2\,NaOCO^2,2\,HO$ ou $Ce^2Na^4\,5\,CO^3,2\,H^2O$). — Il se forme de la même manière que le sel de potassium, si l'on prend au lieu du bicarbonate potassique du carbonate de soude. C'est une poudre blanche, lourde et non cristalline (Jolin).

Il ne paraît pas exister de sel double avec le carbonate d'ammonium.

## § 58. — CHROMATE CÉREUX

Le dichromate de potassium produit après quelques instants dans les solutions des sels céreux un précipité jaune. Le chromate neutre donne un précipité d'une couleur brun sale, qui devient plus foncée à l'air. Aucun chromate de cérium n'a été analysé.

## § 59. — MOLYBDATE CÉREUX

C'est, d'après Hisinger et Berzelius, un précipité blanc, soluble dans les acides.

## § 60. — TUNGSTATE CÉREUX

Le précipité amorphe de tungstate de cérium, que donne un sel de cérium avec du tungstate de sodium, se transforme en cristaux par la fusion avec du chlorure de sodium. Ces cristaux, qui ont une couleur jaune de soufre, paraissent, d'après M. Cossa, être isomorphes avec les cristaux de schéelite. Ils ont pour densité 6,514, pour dureté 5 et pour chaleur spécifique 0,0821. Leur formule est $Ce^2O^3 3\,TuO^3$ ou $Ce3\,TuO^4$.

Par la saturation de l'acide métatungstique avec du carbonate de cérium, on

obtient des prismes d'un jaune pâle, inaltérables à l'air, ayant, d'après M. Scheibler, pour composition :



$$Ce^2O^3 12TuO^3,30HO \text{ ou } Ce^2 3TuO^4,9TuO^3,30H^2O.$$

### § 61. — FORMIATE CÉREUX ($Ce^2O^3 3C^2HO^3$ ou $Ce3CHO^2$)

On l'obtient en mélangeant les solutions de formiate d'ammonium et de sulfate céreux. Il se dépose comme une poudre blanche et cristalline surtout lorsqu'on chauffe les solutions. Le sel exige, d'après M. Jolin, 360 parties d'eau pour se dissoudre. Chauffé, il dégage une fumée brûlante.

### § 62. — ACÉTATE CÉREUX [$Ce^2O^3 3C^4H^3O^3 3HO$ ou $2(Ce3C^2H^3O^2),3H^2O$]

Il forme de petites aiguilles soyeuses, plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude.

### § 63. — PROPIONATE CÉREUX ($Ce^2O^3 3C^6H^5O^3,6HO$ ou $Ce3C^3H^5O^2,3H^2O$)

Il cristallise par l'évaporation, sur l'acide sulfurique, sous forme d'aiguilles incolores (Cleve).

### § 64. — OXALATE CÉREUX ($Ce^2O^3 3C^2O^3,9HO$ ou $Ce^2 3C^2O^4,9H^2O$)

Il forme un précipité blanc et cristallin, presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'eau acidulée, assez soluble dans les acides concentrés. D'après M. Jolin, 1 partie d'oxalate exige pour sa dissolution 8,175 parties d'eau pure à la température ordinaire et 375 parties d'eau acidulée contenant 4 pour 100 d'acide sulfurique.

D'après MM. Erk et Holzmann, l'oxalate renferme 12 HO. L'oxalate se dissout très peu dans l'oxalate d'ammonium et il ne paraît pas former de sel double avec l'oxalate de potassium.

### § 65. — SUCCINATE CÉREUX ($2Ce^2O^3,3C^8H^4O^6,9HO$ ou $2(Ce^2 3C^4H^4O^4)9H^2O$)

Le succinate d'ammonium donne avec le sulfate céreux un précipité blanc et cristallin, soluble dans les acides et dans un excès de succinate d'ammonium (Czudnowicz).

§ 66. — TARTRATE CÉREUX ($2Ce^2O^3,3C^8H^4O^{10},18HO$
ou $Ce^23C^4H^4O^6,9H^2O$)

C'est un précipité blanc, amorphe, volumineux, soluble dans les acides, dans les alcalis et dans les tartrates alcalins. M. Czudnowicz l'a obtenu par le sulfate céreux et le succinate d'ammonium. Le *paratartrate* céreux possède la même composition que le tartrate, auquel il ressemble.

§ 67. — CITRATE CÉREUX ($Ce^2O^3C^{12}H^5O^{11},7HO$
ou $2CeC^6H^5O^7,7H^2O$)

Il a été obtenu par l'addition de sulfate céreux à la solution du citrate de sodium. Il forme un précipité d'abord volumineux, puis cristallin, soluble dans les acides, même dans l'acide citrique et dans le citrate de sodium, mais non dans le sulfate céreux (Czudnowicz). La solution du sel neutre dans l'acide citrique dépose, par l'évaporation, un sel acide sous forme d'une masse gommeuse (Berzelius).

§ 68. — BENZOATE CÉREUX ($Ce^2O^33C^{14}H^5O^3,6HO$
ou $Ce3C^7H^5O^2,3H^2O$)

On obtient par le benzoate d'ammonium et le sulfate céreux une poudre grenue et cristalline, peu soluble dans l'eau, très soluble dans les acides et dans un excès de sulfate de cérium, insoluble dans un excès de benzoate d'ammonium (Czudnowicz).

§ 69. — HIPPURATE CÉREUX ($Ce^2O^3,3C^{18}H^8AzO^5,8HO$
ou $Ce3C^9H^8AzO^3,4H^2O$)

Il se sépare après quelque temps des solutions mélangées de sulfate céreux et d'hippurate d'ammonium, en aiguilles microscopiques très solubles dans les acides, même dans l'acide hippurique, dans le sulfate céreux, mais insolubles dans les hippurates alcalins (Czudnowicz).

§ 70. — PICRATE CÉREUX ($Ce^2O^33C^{12}H^2(AzO^4)^3O,18HO$
ou $Ce3C^6H^2(AzO^2)^3O,9H^2O$)

Il forme de grands prismes striés et aplatis, très solubles dans l'eau chaude. Le sel fond en une huile avant de se dissoudre dans l'eau bouillante. Il est explosif (Cleve).

## SULFOSELS DU CÉRIUM

Berzelius a décrit un certain nombre de sulfosels de cérium, contenant du lanthane et du didyme. Aucun de ces sels n'a été analysé et nous nous bornerons à les énumérer brièvement. Le *sulfocarbonate* paraît être soluble. Le *sulfotellurate*, le *sulfarséniate*, le *sulfarsénite* et le *sulfotungstate* céreux sont des précipités plus ou moins jaunes. Le *cérosulfomolybdate* est noir grisâtre et insoluble. Le *sulfarséniate cérique* forme un précipité jaune et le *cérisulfomolybdate* est brun et soluble dans l'eau.

## CARACTÈRES DES SELS DE CÉRIUM

### SELS CÉREUX

Les sels céreux sont incolores, en partie solubles. Leurs solutions ont une saveur sucrée et astringente.

La *potasse* et la *soude*, ainsi que l'*ammoniaque*, le *sulfure d'ammonium* et le *cyanure de potassium*, produisent avec les solutions des sels céreux des précipités volumineux et gélatineux d'hydrate céreux, souvent mélangé avec des sels basiques. Récemment précipité, l'hydrate est blanc, mais il se colore par l'oxydation en gris rougeâtre, plus tard en jaune. L'hydrate est insoluble dans les alcalis caustiques et presque insoluble dans les carbonates. Lorsqu'on précipite par la soude un mélange d'un sel céreux avec du sel d'ammoniac, on obtient un hydrate blanc qui ne se colore pas à l'air, mais en attire de l'acide carbonique (Zschiesche). En présence de l'acide tartrique, l'ammoniaque ne précipite pas l'hydrate.

Les *carbonates alcalins* donnent des précipités blancs peu solubles dans un excès de réactif.

L'*acide oxalique* et les *oxalates* déterminent la précipitation de l'oxalate céreux sous forme d'une masse volumineuse, blanche et caséeuse, qui se change bientôt en une poudre cristalline et lourde. Il se forme aussi dans les solutions acides, mais après quelque temps. Il n'est pas soluble dans un excès d'acide oxalique.

Les *sulfates de sodium et de potassium* donnent des précipités blancs et compacts de sels doubles, insolubles dans les solutions saturées des sulfates alcalins. Dans l'eau pure, ces sels doubles sont difficilement solubles.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc bleuâtre, de ferrocyanure potassique de cérium. Le *ferricyanure de potassium* ne produit rien.

L'*hyposulfite de sodium* ne précipite pas à l'ébullition des sels céreux.

Les *hypochlorites* donnent avec les sels de cérium un précipité jaune-citron d'hydrate cérique.



Lorsqu'on chauffe un sel de cérium avec de l'*acide azotique* et du *peroxyde de plomb*, on obtient une solution jaune, réaction très sensible (Gibbs).

Le *permanganate de potassium* ne produit aucune oxydation des sels céreux à la température ordinaire. Cette oxydation n'a lieu que lorsqu'on chauffe une solution d'un sel céreux avec ce réactif.

### SELS CÉRIQUES

Ils sont généralement rouges ou orangés, peu stables, et se changent facilement sous l'action des matières réductrices en sels céreux. Leurs solutions sont d'une couleur orangée très intense. Par l'addition d'eau, surtout d'eau bouillante et légèrement acidulée, ils se décomposent et déposent des précipités jaunes et amorphes de sels basiques.

La *potasse*, la *soude* et l'*ammoniaque* précipitent l'hydrate jaune, insoluble dans un excès des réactifs.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité jaune, qui est un peu soluble dans un excès, surtout de carbonate d'ammonium.

L'*acide oxalique* produit un précipité brun sale, qui, lorsqu'on le chauffe, se change en oxalate céreux blanc.

L'*acide sulfureux* décolore instantanément les solutions orangées des sels cériques.

Chauffés avec de l'*acide chlorhydrique*, les sels cériques donnent du chlore libre et se décolorent.

### RÉACTIONS DES COMPOSÉS DU CÉRIUM AU CHALUMEAU

Avec le *borax* ils donnent une perle transparente, qui de rouge ou jaune foncé à chaud, devient d'un jaune clair en se refroidissant.

Au feu de réduction la perle se décolore et après saturation elle devient opaque et émaillée.

Le *sel de phosphore* donne les mêmes réactions que le borax, mais la perle devient presque incolore après le refroidissement. Après saturation elle ne devient pas opaque.

### DOSAGE ET SÉPARATION DU CÉRIUM

On dose le cérium comme bioxyde, inaltérable à la calcination, souvent comme sulfate céreux anhydre, qui supporte une chaleur au-dessous du rouge sans s'altérer sensiblement.

La plupart des sels de cérium à acides volatils laissent par une calcination suffisante un résidu de bioxyde de cérium.

De l'acide orthophosphorique, le cérium peut être séparé à l'aide de l'acide oxalique. Lorsqu'on précipite le sulfate de cérium avec des sels de baryum, le

sulfate précipité renferme du cérium en quantités notables. Il en est de même avec les sulfates des autres oxydes du groupe du cérium et de l'yttrium.

On peut séparer le cérium de la plupart des autres métaux par l'hydrogène sulfuré, qui ne précipite pas les sels de cérium, et par les alcalis, qui les précipitent. De l'oxyde de fer, de l'alumine, de la glucine et de la zircone, on sépare l'oxyde de cérium par l'acide oxalique en excès, dans une liqueur ne contenant pas d'acides libres plus forts. Du thorium, le cérium peut être séparé, quoique incomplètement, par l'hyposulfite de sodium, qui à l'ébullition précipite le thorium, mais non les sels de cérium. Des oxydes d'yttria, le cérium est séparé à l'aide du sulfate de potassium. Cependant cette séparation n'est pas parfaite. Il est absolument nécessaire de la répéter plusieurs fois. Pour la séparation du lanthane et du didyme, il n'existe pas de méthode analytique et pratique. Le meilleur procédé pour apprécier dans ce cas la quantité de cérium est de doser les oxydes mélangés, qu'on obtient par la calcination des oxalates, et de les dissoudre dans un mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique. Il se sépare alors de l'iode, dont on apprécie la quantité par des méthodes volumétriques. On peut aussi dissoudre les oxydes dans un mélange de sulfate ferreux ammoniacal de poids déterminé et d'acide sulfurique. Après le refroidissement on ajoute du permanganate de potassium et on apprécie le poids de sulfate ferreux non oxydé; 4,6 parties d'oxygène oxydant correspondent à 100 parties $CeO^2$ ou à 95,4 parties $Ce^2O^3$.

---

## BIBLIOGRAPHIE

Voyez le *Dydime*.

---

# LE LANTHANE

## ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE
Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

---

Équivalent : La = 69. Poids atomique : La = 138.

### § 1. — HISTORIQUE ET ÉTAT NATUREL

Voyez le *Cérium*, § 1.

### § 2. — LANTHANE MÉTALLIQUE

Le lanthane a été obtenu à l'état compact par MM. Hillebrand et Norton, qui ont décomposé le chlorure en fusion par un courant électrique. C'est un métal blanc, plus dur que la calcite. On peut le marteler en feuilles, mais non l'étirer en fils. Densité, 6,163. Il fond à la même température que le cérium. Il s'oxyde rapidement dans l'air sec ; cependant il brûle à une température supérieure à celle à laquelle le cérium s'enflamme. Avec les acides et les métalloïdes, il se comporte comme le cérium métallique.

### § 3. — CARACTÈRES SPECTRAUX

M. Thalén a examiné le spectre du lanthane pur et a trouvé les raies suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Rouge........... | 6456,0 | 4 |
| | 6410,0 | 4 |
| | 6392,5 | 2 |
| | 6389,0 | 5 |
| | 6325,0 | 5 |
| | 6318,0 | 5 |
| | 6310,0 | 5 |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| — | — | — |
| Orange.......... | 6294,0 | 4 |
| | 6264,0 | 5 |
| | 6261,5 | 4 |
| | 6249,0 | 2 |
| | 6187,0 | 5 |
| | 6132,0 | 5 |
| | 6128,0 | 5 |
| | 6124,0 | 4 |
| | 6111,0 | 6 |
| | 6107,0 | 4 (Cl?) |
| | 6099,0 | 5 |
| | 6006,0 | 4 |
| | 5973,0 | 3 |
| | 5929,0 | 2 |
| | 5873,0 | 6 |
| | 5867,0 | 6 |
| | 5862,5 | 4 |
| | 5855,0 | 5 |
| | 5851,0 | 6 |
| | 5847,5 | 5 |
| | 5828,0 | 6 |
| | 5821,5 | 6 |
| | 5820,0 | 4 |
| | 5807,0 | 6 |
| | 5804,5 | 3 |
| | 5794,0 | 3 |
| | 5790,5 | 3 |
| | 5787,0 | 3 |
| | 5769,0 | 2 |
| | 5761,0 | 4 |
| | 5743,0 | 4 |
| | 5740,0 | 4 |
| | 5734,0 | 5 |
| | 5718,5 | 5 |
| | 5702,5 | 6 |
| Jaune........... | 5673,0 | 3 |
| | 5656,5 | 4 |
| | 5646,5 | 5 |
| | 8631,0 | 3 double. |
| | 5602,0 | 6 |
| | 5599,0 | 6 |
| | 5587,0 | 3 |
| | 5567,5 | 4 |
| | 5564.5 | 4 |
| | 5549,5 | 4 |
| | 5534,0 | 3 |
| | 5516,0 | 5 |
| | 5513,5 | 6 |
| | 5505,0 | 5 |
| | 5502,0 | 5 |
| | 5500,5 | 2 |
| | 5493,0 | 6 |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| — | — | — |
| Jaune | 5491,0 | 6 |
| | 5482,0 | 6 |
| | 5479,5 | 6 |
| | 5475,0 | 6 |
| | 5463,5 | 6 |
| | 5458,0 | 6 |
| | 5454,5 | 2 |
| | 5381,0 | 2 |
| | 5380,3 | 2 |
| | 5375,5 | 2 |
| | 5339,5 | 2 |
| | 5302,5 | 2 |
| | 5301,8 | 2 |
| | 5301,0 | 2 |
| Vert | 5279,5 | 5 |
| | 5276,0 | 5 |
| | 5270,5 | 4 |
| | 5259,0 | 5 |
| | 5252,5 | 4 |
| | 5234,0 | 4 |
| | 5225,0 | 6 |
| | 5211,0 | 4 |
| | 5203,5 | 4 |
| | 5187,5 | 2 |
| | 5182,5 | 1 |
| | 5175,5 | 3 |
| | 5166,5 | 6 large. |
| | 5162,5 | 6 |
| | 5158,5 | 6 |
| | 5157,0 | 4 |
| | 5156,0 | 6 |
| | 5144,0 | 5 |
| | 5122,0 | 3 |
| | 5113,5 | 3 |
| | 5096,5 | 4 |
| | 5066,5 | 6 large. |
| | 5061,5 | 6 large. |
| | 5055,5 | 5 |
| | 5049,8 | 5 |
| | 4998,5 | 3 |
| | 4990,5 | 5 |
| | 4985,5 | 5 |
| | 4969,0 | 4 |
| | 4951,5 | 5 |
| | 4949,0 | 4 |
| | 4945,0 | 6 |
| | 4934,0 | 4 |
| | 4920,8 | 1 |
| | 4920,0 | 1 |
| | 4899,0 | 1 |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| — | — | — |
| | 4878,0 | 6 |
| | 4860,0 | 2 |
| | 4849,0 | 3 |
| | 4842,0 | 5 |
| | 4838,5 | 5 |
| | 4823,5 | 1 |
| | 4808,0 | 2 |
| | 4803,0 | 2 |
| | 4799,5 | 6 |
| | 4796.0 | 6 |
| | 4759,5 | 6 |
| | 4757,0 | 6 |
| | 4747,5 | 2 |
| | 4741,5 | 2 |
| | 4738,5 | 2 |
| Bleu............ | 4727,5 | 3 |
| | 4719,0 | 3 |
| | 4716,0 | 5 |
| | 4715,0 | 4 |
| | 4702,0 | 2 |
| | 4699,0 | 5 |
| | 4691,5 | 2 |
| | 4690,0 | 5 |
| | 4687,0 | 5 |
| | 4670,5 | 2 |
| | 4668,0 | 2 |
| | 4662,5 | 2 |
| | 4661,0 | 2 |
| | 4654,5 | 1 |
| | 4619,0 | 2 |
| | 4612,5 | 2 |
| | 4605,0 | 3 |
| | 4579,5 | 2 |
| | 4573,5 | 2 |
| | 4569,5 | 3 |
| | 4567,5 | 3 |
| | 4557,5 | 1 |
| | 4558,5 | 5 |
| | 4541,5 | 6 |
| | 4525,5 | 2 |
| | 4524,0 | 3 |
| Indigo........... | 4522,0 | 1 |
| | 4499,5 | 5 |
| | 4455,5 | 4 |
| | 4452,0 | 5 |
| | 4430,0 | 1 |
| | 4427,0 | 3 |
| | 4384,5 | 3 |
| | 4382,5 | 2 |
| | 4377,0 | 4 |
| | 4363,0 | 4 |
| | 4354,0 | 2 |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Indigo | 4333,5 | 1 (1). |
| | 4322,0 | 3 |
| | 4295,0 | 1 |
| | 4286,0 | 1 |
| | 4280,0 | 4 |
| | 4274,5 | 4 |
| | 4268,0 | 1 |
| | 4263,0 | 2 |
| | 4248,5 | 4 |
| | 4238,0 | 1 |
| Violet | 4235,0 | 3 |
| | 4216,5 | 2 |
| | 4202,5 | 5 |
| | 4196,0 | 1 |
| | 4191,5 | 3 |
| | 4184,0 | 5 |
| | 4151,5 | 1 |
| | 4142,0 | 3 |
| | 4121,0 | 1 |
| | 4098,5 | 4 |
| | 4086,0 | 1 |
| | 4076,5 | 1 |
| | 4048,0 | 4 |
| | 4042,0 | 2 |
| | 4031,0 | 3 |
| | 3987,0 | 4 |
| | 3946,5 | 3 |

Les sels de lanthane ne présentent pas un spectre d'absorption dans la partie visible du spectre, mais, d'après Soret, on peut observer une bande d'absorption mal définie dans la partie ultra-violette de longueur d'onde 274 à 232. Le chlorure possède aussi une fluorescence bleu clair.

## § 4. — CLASSIFICATION

L'oxyde de lanthane, base puissante qui ne le cède en énergie basique qu'aux terres alcalines, a généralement été admis comme correspondant à la formule LaO. D'après la composition des composés lanthaniques, M. Cleve a été conduit à proposer la formule $La^2O^3$, qui plus tard a été confirmée par la détermination de la chaleur spécifique du métal, faite par MM. Hillebrand et Norton. Au surplus, les composés du lanthane sont généralement isomorphes avec les composés analogues du cérium. A présent il n'y a plus de doute sur l'exactitude de la formule $La^2O^3$.

(1) Cette raie a été par erreur indiquée comme correspondant à 4330,0 dans le mémoire de M. Thalén.

Dans ses caractères chimiques, le lanthane se rapproche du cérium dans les combinaisons céreuses.

## § 5. — ÉQUIVALENT

Mosander trouva déjà, en 1842, pour l'équivalent du lanthane le nombre 69,6. M. Marignac, en 1873, a trouvé, par l'analyse du sulfate, de 69,27 à 69,41; M. Cleve, en 1873, 69,57. Plus tard, en 1882, M. Brauner trouva par la synthèse du sulfate le nombre moyen 69,14, et M. Cleve en 1883, par la même méthode, comme moyenne de douze expériences 69,11. En même temps M. Cleve prouva que l'équivalent du lanthane est constant.

# COMBINAISONS DU LANTHANE AVEC LES MÉTALLOIDES

## § 6. — OXYDE DE LANTHANE

*Oxyde de lanthane amorphe* ($La^2O^3$ ou $La^2O^3$). — Par la calcination de l'hydrate, de l'oxalate et de la plupart des sels de lanthane, on obtient l'oxyde comme une poudre blanche, terreuse, infusible, qui, traitée par l'eau chaude, s'hydrate et s'éteint comme la chaux vive. Il est très soluble dans les acides. La densité est 6,48 à 6,53 (Cleve, Nilson et Pettersson). La chaleur spécifique est 0,0749 (Nilson et Pettersson). Chauffé à l'air, l'oxyde prend souvent une teinte saumonée, accompagnée d'une augmentation très faible de poids.

*Oxyde cristallisé*. — M. Nordenskiöld a obtenu, en chauffant l'oxyde de lanthane avec du borax, dans un four à porcelaine, l'oxyde cristallisé, qui appartient au système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 121°,0' ; m : b^{1/2} = 119°,30'.$$
$$\text{Formes} : m, b^{1/2}, g^1, e^{1/2}.$$

Densité, 5,296. L'oxyde cristallisé ne s'hydrate pas au contact de l'eau chaude. Il est très soluble dans les acides.

*Hydrate* [$La^2O^3 3HO$ ou $La(OH)^3$]. — On l'obtient par l'action de l'eau sur l'oxyde anhydre comme une poudre dense et blanche et par la précipitation des sels de lanthane par les alcalis comme une masse gélatineuse, qui attire l'acide carbonique de l'air. C'est une base très forte, qui décompose les sels d'ammonium par l'ébullition. Sa chaleur de neutralisation par l'acide sulfurique est 41,160 cal. et par l'acide chlorhydrique 37,485 cal. (Thomsen).

*Extraction de l'oxyde de lanthane.* — Nous avons déjà, lorsque nous avons traité le cérium, décrit quelques méthodes pour séparer le cérium du lan-

thane et du didyme. Il nous reste à décrire ici comment on peut effectuer la séparation de ces deux derniers métaux.

Si l'on a un mélange des oxydes de lanthane et de didyme, qui contienne une quantité peu considérable d'oxyde de cérium, on dissout les oxydes dans l'acide azotique, on évapore à siccité et on fond le résidu jusqu'à dégagement de vapeurs rutilantes. On reprend par l'eau, qui laisse des sels basiques de cérium et dissout les azotates de lanthane et de didyme. Il est facile de séparer ainsi toute trace de cérium. On précipite la solution des azotates avec de l'acide oxalique, et on calcine les oxalates précipités.

Pour la séparation du lanthane et du didyme, on peut se servir de trois méthodes : 1° la méthode de Mosander, qui consiste dans la cristallisation des sulfates ; 2° la méthode de fractionnement partiel avec de l'ammoniaque étendue (Hermann, Erk, Cleve), et 3° la cristallisation des oxalates dans l'acide azotique (Marignac).

La première méthode donne de bons résultats lorsque la quantité de lanthane est considérable ; on doit recommander la deuxième pour le traitement du lanthane, obtenu à l'état de pureté approximative par la première méthode, et la troisième est bonne surtout pour séparer du didyme de petites quantités de lanthane.

D'après la méthode de Mosander, on dissout les sulfates mélangés, anhydres, et réduits en poudre très fine. On les projette par petites portions dans 6 parties d'eau entre zéro et 3 degrés, en agitant constamment et ayant le soin de n'ajouter rien avant que la dernière portion ne soit dissoute. On chauffe à 40 degrés la solution obtenue. Si la quantité de lanthane est considérable, on obtient une cristallisation abondante du sulfate de lanthane, qu'on sépare de la solution tiède et qu'on fait égoutter sur la trompe. La majeure partie du didyme reste dans la solution et peut être séparée par fractionnement avec de l'ammoniaque ou à l'aide de la cristallisation de l'oxalate dans l'acide azotique. On obtient par ce procédé du sulfate de lanthane contenant du didyme. On peut répéter l'opération plusieurs fois, mais on n'obtient ainsi que très peu de sulfate à l'état de pureté parfaite. Il est plus avantageux de précipiter la solution du sulfate riche en lanthane avec de l'acide oxalique, de calciner le précipité et de soumettre l'azotate, obtenu par la dissolution du résidu dans l'acide azotique, à la précipitation partielle par l'ammoniaque.

Pour réaliser ce fractionnement, on verse de l'ammoniaque très étendue dans la solution froide, neutre et très diluée de l'azotate. On en ajoute assez pour précipiter un tiers des oxydes. Il se forme après quelques instants un précipité volumineux, renfermant la majeure partie de didyme. On répète cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne un hydrate, dont la solution ne présente plus le spectre du didyme.

Dans le troisième procédé, on ajoute un excès d'acide azotique à la solution des azotates et on additionne d'acide oxalique à chaud. Il se forme un précipité qui se redissout. Lorsqu'il commence à se séparer de l'oxalate cristallin, on laisse refroidir et on obtient ainsi un dépôt d'oxalate riche en didyme. On décante la solution et on répète l'opération. Vers la fin, on obtient une solution très acide de lanthane, qu'on précipite par l'ammoniaque. L'oxalate riche

en didyme, doit être redissous dans l'acide azotique, pas trop concentré. Après quelques cristallisations on l'obtient parfaitement exempt de lanthane.

Si le mélange des oxydes de lanthane et de didyme contient de l'yttria, celle-ci se concentre dans le didyme.

*Peroxyde de lanthane.* — D'après Mosander, un peroxyde peu stable se forme par la précipitation des sels de lanthane par le peroxyde de baryum.

L'oxyde de lanthane fixe par une calcination légère à l'air un peu d'oxygène.

## § 7. — SULFURE DE LANTHANE

Par la calcination de l'oxyde de lanthane dans la vapeur de sulfure de carbone, on obtient une masse jaunâtre, qui se décompose en présence de l'eau en donnant de l'hydrate et de l'hydrogène sulfuré (Mosander). Par l'action de 3 parties de persulfure de sodium sur 1 partie d'oxyde, M. Beringer a obtenu des cristaux microscopiques jaune rougeâtre. M. F. Smith prétend avoir trouvé par l'analyse la formule $La^2S^3$ ou $La^2S^3$.

## § 8. — CHLORURE DE LANTHANE

*Sel anhydre* ($La^2Cl^3$ ou $LaCl^3$). — On l'obtient en calcinant le résidu de l'évaporation d'une solution d'oxyde dans l'acide chlorhydrique, mélangée avec du sel ammoniac. C'est une masse blanche à cassure cristalline.

*Sel cristallisé* ($La^2Cl^3,14$ ou $15\,HO$, ou $LaCl^3,7$ ou $7\,^1/_2\,H^2O$). — Il forme par l'évaporation spontanée de grands cristaux incolores, appartenant au système du prisme rhomboïdal doublement oblique.

$$p : h^1 = 114°,27' ;\ p : g^1 = 90°,20' ;\ p : f^{1/2} = 142°,0' ;\ p : d^{1/2} = 140°,55' ;$$
$$p : t = 107°,0' \quad \text{(Marignac).}$$
$$\text{Formes : } p,\ h^1,\ g^1,\ t,\ m,\ f^{1/2},\ d^{1/2},\ b^{1/2},\ c^{1/2}.$$

Il est très soluble dans l'eau et il se dissout aussi dans l'alcool.

## § 9. — OXYCHLORURE DE LANTHANE ($La^2O^2Cl$ ou $LaOCl$)

On l'obtient par l'action du chlore sur l'oxyde sec à 200 degrés. Il forme une poudre blanche, insoluble dans l'eau (Frerichs, Cleve). Lorsqu'on chauffe le chlorure cristallisé, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste, lorsqu'on reprend la masse par l'eau, un résidu blanc insoluble, ayant, d'après M. Hermann, la composition $3\,La^2O^3,LaCl^3$.

## § 10. — CHLORURES DOUBLES

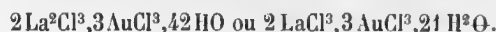
*Chloromercurate de lanthane.* — Il cristallise dans une solution sirupeuse en cubes incolores. Il renferme, d'après Marignac, $La^2Cl^3,9\,HgCl,24\,HO$. Les analyses de M. Cleve s'accordent mieux avec la formule $La^2Cl^3,10\,HgCl,20\,HO$. Les analyses du sel analogue de cérium de M. Jolin, ont fourni la formule $Ce^2Cl^3,8\,HgCl,20\,HO$. Il paraît résulter de là que la formule n'est pas bien établie.

*Chloroplatinate de lanthane* ($La^2Cl^3,2\,PtCl^2,27\,HO$ ou $LaCl^3,PtCl^4,13^1/{}_2H^2\Theta$). — Il forme des tables volumineuses et orangées, très déliquescentes et solubles dans l'eau. Le sel perd sur l'acide sulfurique 10 HO et à 100-110 degrés, 18 HO (Cleve.) Il est parfaitement isomorphe avec le sel analogue du cérium.

*Chloroplatinite de lanthane* ($La^2Cl^3,3\,PtCl,18$ ou $27\,HO$ ou $2\,LaCl^3,3\,PtCl^2$, 18 ou $27\,H^2\Theta$). — M. Nilson a obtenu ce sel sous deux formes. Le sel à 18 HO forme des prismes à quatre faces, qui sont déliquescents, et le sel à 27 HO forme des prismes volumineux.

*Chloraurate de lanthane* ($La^2Cl^3,AuCl^3,20\,HO$ ou $LaCl^3,AuCl^3,10\,H^2\Theta$). — Ce sel est formé de tables volumineuses, orangées et déliquescentes (Cleve).

D'après M. Fr. Smith, il a pour formule :


$$2\,La^2Cl^3,3\,AuCl^3,42\,HO \text{ ou } 2\,LaCl^3,3\,AuCl^3,21\,H^2\Theta.$$

*Chlorostannate de lanthane* ($2\,La^2Cl^3,5\,SnCl^2,45\,HO$ ou $4\,LaCl^3,5\,SnCl^4$, $45\,H^2\Theta$). — Il cristallise en prismes incolores et très volumineux (Cleve).

*Chlorure de lanthane et cyanure de mercure* ($La^2Cl^3,6\,HgC^2Az,16\,HO$ ou $LaCl^3,3\,Hg(CAz)^2,8\,H^2\Theta$). — Il forme des aiguilles asbestoïdes (Alén).

## § 11. — BROMURE DE LANTHANE ($La^2Br^3,14\,HO$ ou $LaBr^3 + 7\,H^2\Theta$)

Par l'évaporation de la solution d'oxyde de lanthane dans l'acide bromhydrique, on obtient des cristaux incolores et volumineux, qui sont assez solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel ne perd pas d'eau par dessiccation sur l'acide sulfurique.

Par l'action des vapeurs de brome sur l'oxyde chauffé, on obtient, d'après M. Fr. Smith, un oxybromure de lanthane $La^2O^3Br$.

## § 12. — SELS DOUBLES DE BROMURE DE LANTHANE

*Bromure de lanthane et de zinc* ($La^2Br^3,3\,ZnBr,39\,HO$ ou $2\,LaBr^3,3\,ZnBr^2$,

$39H^2O$). — Il a été obtenu par M. Fr. Smith et forme des aiguilles radiées.

*Bromure de lanthane et de nickel* ($La^2Br^3,3NiBr,18HO$ ou $2LaBr^3,3NiBr^2,18H^2O$). — Il forme, d'après M. Fr. Smith, de petits cristaux déliquescents.

*Bromaurate de lanthane* ($La^2Br^3,AuBr^3,18HO$ ou $LaBr^3,AuBr^3,9H^2O$). — Il forme des cristaux volumineux et tabulaires d'une couleur brun foncé (Cleve).

## § 13. — IODURE DE LANTHANE ET DE ZINC

M. Fr. Smith décrit un sel double de composition $La^2I^3,3ZnI,27HO$ ou $2LaI^3,3ZnI^2,27H^2O$. Ce sel double forme de petites aiguilles déliquescentes.

## § 14. — FLUORURE DE LANTHANE ($La^2Fl^3,HO$ ou $2LaFl^3,H^2O$)

L'acide fluorhydrique produit dans les sels du lanthane un précipité gélatineux qui, séché, forme des fragments transparents (Cleve).

L'acide fluosilicique donne avec les sels de lanthane un précipité de fluorure de lanthane (Marignac).

## § 15. — CYANURE DE LANTHANE

Il ne paraît pas exister. Le précipité que donne le cyanure de potassium avec des sels de lanthane ne contient pas de cyanogène après lavage. On connaît les sels doubles suivants :

*Ferrocyanure de lanthane et de potassium* ($La^2(C^2Az)^3,KC^2Az,2FeC^2Az,8HO$ ou $LaK(CAz)^6Fe,4H^2O$). — C'est un précipité blanc jaunâtre, qu'on obtient lorsqu'on ajoute du ferrocyanure potassique en excès à la solution d'acétate de lanthane (Cleve).

*Platinocyanure de lanthane* ($La(C^2Az)^3,3PtC^2Az,18HO$ ou $2La(CAz)^3,3Pt(CAz)^2,18H^2O$). — Il forme des prismes d'un jaune verdâtre, ressemblant au sel de cérium. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique. Densité, 2,626 (Topsöe).

$$m : m = 121°,58'; \; e^1 : e^1 = 124°,45'; \; m : e^1 = 118°,12' \quad \text{(Topsöe)}.$$
Formes : $m$, $e^1$, $g^1$.

## § 16. — SULFOCYANATE DE LANTHANE ($La^23C^2AzS^2,14HO$ ou $La(CAzS)^3,7H^2O$)

Il forme des aiguilles incolores et déliquescentes, qui perdent par dessiccation

sur l'acide sulfurique 6 HO. Il se combine avec le cyanure de mercure pour former le sel double :



$$La^2 3\,C^2AzS^2, 6\,HgC^2Az, 24\,HO \quad \text{ou} \quad La(\text{C}AzS)^3, 3\,Hg(\text{C}Az)^2, 12\,H^2O.$$

Ce sel double forme des cristaux tabulaires et incolores, qui perdent 12 HO par dessiccation sur l'acide sulfurique et toute son eau à 110 degrés. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique (Topsöe).

$$p : h^1 = 92°,35' ; p : b^{1/2} = 108°,38' ; h^1 : b^{1/2} = 68°,32'.$$
Formes : $p$, $h^1$, $o^1$, $a^1$, $a^{1/2}$, $b^{1/2}$, $m$.

Clivage facile suivant $h^1$. Densité, 2,691.

### § 17. — CARBURE DE LANTHANE

D'après M. Delafontaine, on obtient, par la calcination à l'abri de l'air de l'oxalate ou du formiate de lanthane, un carbure de lanthane qui ressemble au carbure de cérium, mais que les acides attaquent plus facilement.

## SELS OXYGÉNÉS DE LANTHANE

### § 18. — SULFITE DE LANTHANE ($La^2O^3 3\,SO^2, 4\,HO$ ou $La^2(SO^3)^3 4\,H^2O$)

L'eau saturée d'acide sulfureux dissout facilement l'hydrate de lanthane et on obtient, lorsqu'on chauffe la solution incolore, un dépôt volumineux et blanc de sulfite (Cleve).

### § 19. — SULFATE DE LANTHANE

*Sel anhydre* [$La^2O^3 3\,SO^3$ ou $La^2(SO^4)^3$]. — On l'obtient par la calcination au-dessous du rouge des sels hydratés. Il forme une poudre blanche, terreuse, qui laisse après calcination au blanc un résidu d'oxyde. La densité est 3,6 (Pettersson) et la chaleur spécifique 0,1182 (Nilson et Pettersson).

Le sulfate anhydre se dissout aisément lorsqu'on le projette par petites portions dans l'eau à zéro en agitant constamment. D'après Mosander, 1 partie du sel exige pour se dissoudre 6 parties d'eau de 2 degrés à 3 degrés, 42,5 parties d'eau à 23°,5 et 115 parties à 100 degrés. Lorsqu'on chauffe à 25 degrés ou 30 degrés la solution saturée à zéro, tout le liquide devient pâteux, se remplissant de petites aiguilles.

*Sel cristallisé* ($La^2O^3 3\,SO^3, 9\,HO$ ou $La^2(SO^4)^3, 9\,H^2O$). — On l'obtient en

petites aiguilles incolores lorsqu'on chauffe la solution du sel anhydre. Par la cristallisation lente d'une solution contenant de l'acide sulfurique libre, on l'obtient en cristaux transparents et éclatants. Il cristallise en prismes hexagonaux isomorphes avec le sel de cérium (Marignac, Topsöe).

$b^1 : b^1 = 122°,38'$ (Topsöe).
Formes : $e^2$, $b^1$.

Poids spécifique, 2,827-2,853 (Topsöe, Pettersson). Chaleur spécifique, 0,2083 (Nilson et Pettersson). La chaleur qui se dégage par la solution du sel dans l'eau est, d'après M. Thomsen, 2,250 cal.

D'après M. Smith, le sulfate peut être obtenu en beaux cristaux à 6HO, lorsqu'on chauffe au bain-marie la solution saturée du sulfate de lanthane avec son poids de l'acide sulfurique.

## § 20. — SULFATES DOUBLES

*Sulfates doubles de lanthane et de potassium.* — Le sulfate de potassium se combine avec le sulfate de lanthane en donnant des sels doubles, blancs, microcristallins et peu solubles dans l'eau, insolubles dans une solution saturée de sulfate de potassium. La composition des sels doubles est variable, d'après les circonstances. Le sel obtenu par le mélange des solutions des sels simples, le sel de lanthane étant en excès, a pour formule $La^2O^3 3SO^3, 3KOSO^3$ ou $LaK^3 3SO^4$. Avec un excès du sel potassique on obtient des sels avec 4 ou $4\frac{1}{2}KOSO^3$.

*Sulfate double de lanthane et d'ammonium* ($La^2O^3 3SO^3, AzH^4OSO^3, 8HO$ ou $LaAzH^4 2SO^4, 4H^2O$). — On l'obtient, par l'évaporation spontanée, en prismes aplatis, éclatants, nets et striés. Ils sont assez solubles dans l'eau et inaltérables à l'air. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$m : m = 99°,0'$; $g^1 : e^1 = 109°,0'$; $p : m = 96°,0'$ (Marignac).
Formes : $m$, $g^1$, $e^1$, $p$.

*Sulfate double de lanthane et de sodium* ($La^2O^3 3SO^3, NaOSO^3, 3HO$ ou $2LaNa2SO^4, 3H^2O$). — C'est une poudre blanche et non cristalline, qui se forme par l'addition de sulfate de sodium à un sel de lanthane. Il est peu soluble dans l'eau et insoluble dans une solution saturée de sulfate de sodium.

*Sulfate double de lanthane et de lutéocobalt* [$La^2O^3 3SO^3, Co^2(6AzH^3)O^3 3SO^3$, HO ou $2(La, Co6AzH^3, 3SO^3)H^2O$]. — C'est un précipité jaune rougeâtre de cristaux hexagonaux et microscopiques (Wing).

*Sulfate de lanthane et d'éthyle* ($La^2O^3 3SO^3, 3C^4H^5OSO^3, 18HO$ ou $La3C^2H^5, 3SO^4, 9H^2O$). — Il cristallise en prismes allongés, solubles dans l'alcool (Alén). Le sel est parfaitement isomorphe avec le sel de cérium (Topsöe).

§ 21. — HYPOSULFATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3 S^2O^5$,16 ou 24 HO ou $La^2 3 S^2O^6$,16 ou 24 $H^2O$)

On l'obtient par double décomposition entre le sulfate de lanthane et l'hyposulfate de baryum. Par l'évaporation, le sel se dépose soit en prismes incolores, formant une masse radiée, contenant 16 HO, soit en cristaux volumineux, hexagonaux, à 24 HO (Cleve).

§ 22. — PERCHLORATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3 ClO^7$,18 HO ou $La 3 ClO^4$,9 $H^2O$)

Il forme des aiguilles incolores très déliquescentes, solubles dans l'alcool (Cleve).

Le chlorate forme aussi des aiguilles déliquescentes.

M. F. Smith prétend avoir obtenu par l'action du chlore sur l'hydrate en suspension dans l'eau, l'hypochlorite, $La^2O^3 3$ ClO, sous forme cristalline.

§ 23. — BROMATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3 BrO^5$,18 HO ou $La 3 BrO^3$,9 $H^2O$)

Par la double décomposition entre le bromate de baryum et le sulfate de lanthane, on obtient une solution qui, sur l'acide sulfurique, dépose des prismes hexagonaux de bromate, isomorphes avec le sel de didyme (Marignac, Rammelsberg).

§ 24. — IODATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3 IO^5$,6 HO ou $La 3 IO^3 3 H^2O$)

L'acide iodique donne avec les sels de lanthane un précipité blanc et amorphe, ou souvent cristallin, d'iodate, qui est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et facilement soluble dans les acides (Holzmann, Cleve).

§ 25. — PERIODATE DE LANTHANE ($La^2O^3 IO^7$,4 HO ou $LaIO^5$,2 $H^2O$)

L'acide periodique ne produit pas de précipité dans la solution d'azotate de lanthane, mais avec l'acétate de lanthane il se forme un précipité volumineux qui, chauffé, devient compact et cristallin (Cleve).

§ 26. — SÉLÉNITES DE LANTHANE

*Sel neutre* ($La^2O^3 3 SeO^2$,12 HO ou $La 3 SeO^3$,12 $H^2O$). — Il a été obtenu par M. Nilson, en ajoutant un grand excès de sélénite de sodium au sulfate de lanthane. C'est une poudre blanche et amorphe.

*Sel basique.* — M. Nilson a obtenu avec un excès de sélénite de sodium un sel basique ressemblant au sel neutre. Il assigne au produit la formule $3La^2O^3 8SeO^2, 28HO$.

*Sels acides.* *a.* ($La^2O^3 5SeO^2, 6HO$ ou $La^2O^3, 5SeO^2, 6H^2O$). — M. Nilson l'a obtenu par le sel basique et l'acide sélénieux, après quelques minutes, en tables tétragonales microscopiques.

*b.* ($La^2O^3 6SeO^2, 5HO$ ou $La^2O^3, 6SeO^2, 5H^2O$). — Il a été obtenu par M. Cleve en ajoutant de l'alcool à la solution du chlorure de lanthane, mélangée avec de l'acide sélénieux. M. Nilson a obtenu le même sel acide par l'action de l'acide sélénieux sur l'hydrate de lanthane. C'est une poudre blanche, lourde et cristalline.

§ 27. — SÉLÉNIATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3SeO^3, 6HO$ ou $La^2(SeO^4)^3, 6H^2O$)

La solution d'oxyde de lanthane dans l'acide sélénieux dépose par l'évaporation à chaleur modérée des prismes incolores et brillants, radiés, qui sont très solubles dans l'eau (Cleve). Leur densité est 3,48 (Pettersson). On obtient par l'évaporation spontanée de la solution des aiguilles minces réunies en agrégats arrondis, qui contiennent 9 ou 10 HO.

## § 28. — SÉLÉNIATES DOUBLES

*Séléniate double de lanthane et de potassium* [$La^2O^3 3SeO^3, KOSeO^3, 9HO$ ou $2(LaK2SeO^4)9H^2O$]. — On l'obtient, par l'évaporation spontanée des solutions mélangées des sels simples, en prismes incolores, nets, qui sont facilement solubles dans l'eau.

*Séléniate double de lanthane et d'ammonium* [$La^2O^3 3SeO^3, AzH^4OSeO^3, 9HO$ ou $2(LaAzH^4, 2SeO^4), 9H^2O$]. — Il ressemble au précédent.

*Séléniate double de lanthane et de sodium* ($La^2O^3 3SeO^3, NaOSeO^3, 4HO$ ou $LaNa2SeO^4, 2H^2O$). — Il forme des croûtes blanches et solubles (Cleve).

§ 29. — AZOTATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3AzO^5, 12HO$ ou $La3AzO^3, 6H^2O$)

Il forme après évaporation sur l'acide sulfurique de grands cristaux appartenant au système du prisme rhomboïdal doublement oblique.

$$g^1 : t = 129°,45' ; m : t = 100°,30' ; g^1 : h^1 = 90°,10' ; g^1 : f^{1/2} = 113°,5' ;$$
$$h^1 : f^{1/2} = 101°,0' \text{ (Marignac).}$$

L'azotate se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on évapore

la solution du sel, on obtient un résidu pâteux, qui entre bientôt en fusion. Par le refroidissement on obtient une masse vitreuse, qui immédiatement, avec une espèce de décrépitation, se change en une poudre légère (Mosander).

### § 30. — SELS DOUBLES DE L'AZOTATE DE LANTHANE

*Azotate de lanthane et d'ammonium* ($La^2O^3 3AzO^5, 2AzH^4OAzO^5, 8HO$ ou $La(AzH^4)^2 5AzO^3, 4H^2O$). — Il a été obtenu par M. Marignac en cristaux incolores et volumineux. Ce sel est inaltérable à l'air et perd son eau de cristallisation à 100 degrés. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$m : m = 81°,54'$; $m : p = 104°,45'$; $p : d^{1/2} = 82°,4'$ (Marignac).
Formes : $m$, $p$, $d^{1/2}$, $b^{1/2}$, $a^1$.

*Azotate de lanthane et de magnésie* ($La^2O^3 3AzO^5, 3MgOAzO^5, 24HO$ ou $La^2Mg^3(AzO^3)^{12}, 24H^2O$). — Il forme des cristaux éclatants appartenant au système rhomboédrique.

$p : p = 109°,36'$ (Carius).
Formes : $p$, $a^1$.

*Azotate de lanthane et de zinc* ($La^2O^3 3AzO^5, 3ZnOAzO^5, 24HO$ ou $La^2Zn^3(AzO^3)^{12}, 24H^2O$). — Ce sel, obtenu par MM. Damour et Deville, est, d'après M. Descloizeaux (1), isomorphe avec le sel de magnésie et celui de manganèse. Il possède, d'après M. Smith, la formule $La^2O^3 3AzO^5, 3ZnOAzO^5, 69HO$.

*Azotate de lanthane et de manganèse* ($La^2O^3 3AzO^5, 3MnOAzO^5, 24HO$ ou $La^2Mn^3(AzO^3)^{12}, 24H^2O$). — Il a été obtenu par MM. Damour et Deville, et cristallise, d'après M. Descloizeaux, sous la même forme que le sel précédent.

*Azotate de lanthane et de nickel* ($La^2O^3 3AzO^5, 3NiOAzO^5, 36HO$ ou $La^2Ni^3(AzO^3)^{12}, 36H^2O$). — Il forme, d'après M. Fr. Smith, des cristaux verdâtres, aisément solubles.

### § 31. — PLATINOAZOTITE DE LANTHANE ($La^2 3(Az^2O^8Pt), 18HO$ ou $La^2 3(Az^4O^8Pt), 18H^2O$)

C'est un sel déliquescent, qui ressemble au sel analogue de cérium (Nilson).

(1) Institut, 1858, 111.

## § 32. — Platinoiodoazotite de lanthane ($La^2 3(AzO^4IPt),24HO$ ou $La^2 3(Az^2O^4I^2Pt),24H^2O$)

Il ressemble parfaitement au sel correspondant de cérium (Nilson).

## § 33. — Phosphite de lanthane

D'après M. Fr. Smith, le phosphite de sodium donne avec les sels de lanthane un précipité ayant pour formule : $2La^2O^3,3PO^3,3HO$ ou $La^2 3PHO^3$.

## § 34. — Orthophosphate de lanthane

L'acide orthophosphorique libre donne avec l'acétate de lanthane et l'orthophosphate bisodique avec les sels solubles de lanthane, des précipités blancs, qui ne se laissent pas filtrer (Cleve).

Le précipité qu'on obtient avec l'orthophosphate trisodique et le sulfate de lanthane, est, d'après Fr. Smith, $La^2O^3,PO^5$ ou $LaPO^3$. M. Hermann a obtenu un phosphate de cette composition en précipitant la solution chaude du sulfate de lanthane avec de l'acide phosphorique libre. D'après M. Fr. Smith, on obtient par le sulfate de lanthane et le phosphate disodique, le sel acide $2La^2O^3,3HO,3PO^5$ ou $La^2H^3 3PO^4$. D'une solution froide de sulfate de lanthane l'acide phosphorique précipite le phosphate $La^2O^3 2PO^5$ ou $La^2O^3,2P^2O^5$ (Hermann).

## § 35. — Pyrophosphates de lanthane

*Sel neutre* ($2La^2O^3 3PO^5,8HO$ ou $La^4 3P^2O^7,8H^2O$). — On l'obtient par l'addition de pyrophosphate de sodium à un excès de sulfate de lanthane. C'est un précipité blanc et amorphe, qui, séché, ressemble à la craie (Cleve).

*Sel acide* ($La^2O^3 HO 2PO^5,6HO$ ou $LaHP^2O^7,3H^2O$). — Il a été obtenu en mêlant une solution acidulée de chlorure de lanthane à une solution de pyrophosphate de sodium. Le précipité qui se forme d'abord se redissout dans l'excès du sel de sodium, et on obtient après quelques jours des agrégats arrondis et blancs, composés d'aiguilles microscopiques (Cleve).

## § 36. — Pyrophosphates doubles

*Pyrophosphate de lanthane et de sodium* ($La^2O^3NaO 2PO^5$ ou $LaNaP^2O^7$). — Il a été obtenu par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'oxyde de lanthane et il forme des prismes microscopiques (Walcroth).

Si l'on ajoute du sulfate de lanthane au pyrophosphate en excès, on obtient un précipité gélatineux qui se transforme au bout de douze heures en aiguilles légères d'un éclat argenté. C'est le même sel double hydraté, correspondant à la formule $La^2O^3NaO2PO^5,12HO$ ou $LaNaP^2O^7,6H^2O$.

## § 37. — ARSÉNITE DE LANTHANE

Par l'action de l'acide arsénieux sur l'hydrate de lanthane, M. F. Smith prétend avoir obtenu l'arsénite $2La^2O^3,3HO,3AsO^3$. Au contraire, M. Cleve n'a pu obtenir que des mélanges d'une composition variable.

## § 38. — ARSÉNIATE DE LANTHANE

D'après M. F. Smith, l'arsénite disodique donne avec le sulfate de lanthane un précipité ayant pour composition $2La^2O^3,3HO,3AsO^5$, ce qui demande d'être contrôlé.

## § 39. — BORATE DE LANTHANE

Par la fusion de l'oxyde de lanthane avec du borax, dans un four à porcelaine, M. Nordenskiöld a obtenu, outre l'oxyde cristallisé, des prismes striés, qui renfermaient 9,5 pour 100 d'acide borique, probablement du borate $2La^2O^3,B^2O^3$.

D'après M. F. Smith, le borax donne avec les sels de lanthane un précipité blanc ayant pour composition $La^2O^3,6BO^3$. M. Cleve a obtenu de la même manière un précipité, qui se décompose en partie par les lavages et attire de l'acide carbonique pendant l'exsiccation. Cependant la composition de ce produit s'accorde sensiblement avec la formule $La^2O^32BO^3$, sans compter l'eau qu'il renferme.

## § 40. — SILICATE DE LANTHANE

Dans les silicates naturels de cérium il se trouve toujours en mélange isomorphe du silicate de lanthane en plus ou moins grande quantité.

## § 41. — CARBONATE DE LANTHANE

Le carbonate de lanthane se trouve dans la nature. C'est le minéral *lanthanite* qui forme de petits cristaux tabulaires, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit.

$m : m = 92°,46'$ ; $p : b^{1/2} = 127°,24'$.
Formes : $p$, $m$, $b^{1/2}$, $h^1$.

Clivage suivant $p$.

Sa couleur est blanche, tirant au jaune, grise ou rougeâtre. La lanthanite est transparente. Densité, 2,605-2,843. Dureté, 2,5-3. La composition de la lanthanite correspond à la formule :


$$La^2O^3 3CO^2 8HO \text{ ou } La^2 3CO^3,8H^2O.$$

En mélange avec du cérium et du didyme, le carbonate entre dans les minéraux hamartite, parisite, etc. (voy. *Cérium*).

L'hydrate de lanthane se combine directement avec l'acide carbonique. Lorsqu'on sature par l'acide carbonique de l'eau tenant en suspension de l'hydrate de lanthane, on obtient de petites écailles hexagonales de formule :


$$La^2O^3 3CO^2,3HO \text{ ou } La^2 3CO^3,3H^2O.$$

Le précipité que donnent les sels de lanthane par l'addition de carbonate alcalin, est amorphe et forme après dessiccation à 100 degrés des fragments blancs et terreux, renfermant, d'après Hermann, 1 équiv. HO. Lorsqu'on laisse le précipité en contact avec le liquide, il se transforme bientôt en petites écailles d'un éclat argenté.

Le carbonate de lanthane ne paraît pas former de sels doubles avec les carbonates alcalins.

## § 42. — CHROMATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3CrO^3,8HO$ ou $La^2 3CrO^4,8H^2O$)

Le chromate neutre de potasse donne avec l'azotate de lanthane un précipité jaune-citron et composé de prismes bien formés. Le sel perd par dessiccation à 110 degrés 5HO. D'après M. Fr. Smith le sel est anhydre.

Avec un excès de chromate de potasse on obtient un précipité jaune non cristallin d'un sel double, probablement $La^2O^3CrO^3,KOCrO^3,nHO$. Par lavage à l'eau le sel se décompose et donne des sels basiques. Avec un très grand excès de chromate potassique il paraît se former un autre sel $La^2O^3 3CrO^3 4KOCrO^3$.

## § 43. — MANGANATE DE LANTHANE

M. Fr. Smith prétend avoir obtenu ce sel par la fusion de l'azotate de lanthane avec du peroxyde de manganèse. Il assigne au produit obtenu par le lavage du résidu la formule : $La^2O^3 3MnO^3$. D'après M. Cleve, on n'obtient par ce procédé qu'un mélange d'oxyde de lanthane avec du peroxyde de manganèse.

### § 44. — PERMANGANATE DE LANTHANE

D'après M. Fr. Smith, le produit que laissent déposer après quelque temps les solutions mélangées du permanganate de potassium et du sulfate de lanthane constitue le permanganate $La^2O^3 3Mn^2O^7,42HO$. C'est sans doute seulement un mélange des hydrates de peroxyde de manganèse et d'oxyde de lanthane.

### § 45. — MOLYBDATE DE LANTHANE

D'après M. Fr. Smith, le précipité obtenu par le molybdate d'ammonium et le sulfate de lanthane possède la composition $La^2O^3 6MoO^3,3HO$.

### § 46. — TUNGSTATE DE LANTHANE

Le tungstate de sodium donne avec la solution d'un sel de lanthane un précipité gélatineux qui correspond, d'après M. Fr. Smith, à la formule $La^2O^3 3TuO^3$ ou $La^2 3\,TuO^4$.

### § 47. — FORMIATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3C^2HO^3$ ou $La3\,CHO^2$)

C'est une poudre cristalline, soluble dans environ 400 parties d'eau (Cleve).

### § 48. — ACÉTATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3C^4H^3O^3,3HO$ ou $2(La3\,C^2H^3O^2)3H^2O$)

Il cristallise en petites aiguilles blanches, qui perdent à 100-110 degrés un équiv. HO.

### § 49. — PROPIONATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3C^6H^5O^3,6HO$ ou $La3\,C^3H^5O^2,3H^2O$)

Il forme des aiguilles incolores, aisément solubles (Cleve).

### § 50. — OXALATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3C^2O^3,9HO$ ou $La^2 3\,C^2O^4,9H^2O$)

Par l'addition d'une solution d'acide oxalique aux solutions des sels de lanthane, on obtient un précipité, d'abord blanc et caséeux, qui se transforme bientôt en une poudre cristalline, insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans les acides. Une partie du sel exige pour se dissoudre environ 232 parties d'eau,

contenant 3,65 pour 100 d'acide chlorhydrique. Il est beaucoup plus soluble dans l'acide azotique que l'oxalate de didyme.

§ 51. — SUCCINATE DE LANTHANE ($2La^2O^3 3C^8H^4O^6,10HO$ ou $La^2 3C^4H^4O^4,5H^2O$)

C'est, d'après M. Czudnowicz, un précipité grenu et cristallin à peine soluble dans l'eau, aisément soluble dans les acides, même dans l'acide succinique et dans le succinate d'ammonium.

52. — TARTRATE DE LANTHANE ($2La^2O^3 3C^8H^4O^{10},6HO$ ou $La^2 3C^4H^4O^6,3H^2O$)

Par l'addition d'acide tartrique à la solution de l'acétate, on obtient un précipité volumineux qui devient bientôt cristallin et grenu. Le sel est très soluble dans l'acide tartrique et dans le tartrate d'ammonium. Dans ces solutions, l'ammoniaque ne produit aucun précipité. Le sel perd 4HO à 100-110 degrés (Cleve).

Le sel obtenu par le tartrate d'ammoniaque et le sulfate de lanthane, renferme, d'après M. Czudnowicz, 18HO, qui se dégage à 100 degrés. Le *paratartrate* de lanthane possède la même formule (Czudnowicz).

§ 53. — BENZOATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3C^{14}H^5O^3,6HO$ ou $La 3C^7H^5O^2,3H^2O$)

Il a été obtenu par le sulfate de lanthane et le benzoate d'ammonium. C'est un précipité blanc et cristallin (Czudnowicz).

§ 54. — HIPPURATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3C^{18}H^8AzO^5,9HO$ ou $2(La 3C^9H^8AzO^3)9H^2O$)

La solution du sulfate de lanthane ne donne pas de précipité avec l'acide hippurique libre, mais avec le sel ammoniacal de cet acide une poudre blanche, composée d'aiguilles microscopiques, qui sont insolubles dans la solution d'hippurate ammoniacal (Czudnowicz).

§ 55. — PICRATE DE LANTHANE ($La^2O^3 3C^{12}H^2(AzO^4)^3O,18HO$ ou $La 3C^6H^2(AzO^2)^3O,9H^2O$)

Il ressemble parfaitement au sel correspondant de cérium.

§ 56. — CITRATE DE LANTHANE ($La^2O^3C^{12}H^5O^{11},7HO$ ou $2(LaC^6H^5O^7),7H^2O$)

Lorsqu'on ajoute une solution de sulfate de lanthane à la solution de citrate de sodium, on obtient un précipité blanc et volumineux qui se redissout d'abord, reparaît ensuite définitivement et est cristallin. Ce sel est très soluble dans les acides et dans le citrate de sodium, mais presque insoluble dans l'eau (Czudnowicz).

## CARACTÈRES DES SELS DE LANTHANE

Les sels de lanthane sont incolores, en partie solubles et en partie insolubles. La saveur des sels solubles est astringente. La solution des sels de lanthane ne présente aucun spectre d'absorption dans la partie visible.

La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque*, le *sulfure d'ammonium* et le *cyanure de potassium* donnent avec les sels de lanthane des précipités gélatineux, qui sont insolubles dans un excès des réactifs. Le précipité consiste en hydrate ou en sels basiques. Il attire de l'acide carbonique à l'air.

Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate de lanthane insoluble dans un excès de réactif.

Le *carbonate de baryum* précipite les sels de lanthane déjà à froid, mais plus facilement lorsqu'on chauffe la solution.

L'*acide oxalique* donne un précipité blanc, d'abord caséeux, plus tard cristallin, qui se dissout dans les acides plus facilement que les oxalates des métaux voisins.

Les *sulfates de potasse et de soude* produisent les mêmes réactions qu'avec les sels céreux.

L'*hyposulfite de sodium* ne précipite pas les sels de lanthane.

### RÉACTION DES COMPOSÉS DU LANTHANE AU CHALUMEAU

Le *borax* et le *sel de phosphore* donnent avec l'oxyde de lanthane des perles incolores, qui après saturation deviennent opaques.

## DOSAGE ET SÉPARATION DU LANTHANE

On dose le lanthane comme oxyde ou comme sulfate anhydre. L'oxyde obtenu par la calcination de l'hydrate ou de l'oxalate est inaltérable à la chaleur. Il est indispensable de chauffer au rouge blanc pour la séparation de l'acide carbonique. Le sulfate supporte la température rouge naissant, sans se changer

sensiblement. Si l'on veut précipiter le lanthane comme oxalate, il est nécessaire d'avoir des solutions aussi concentrées et aussi neutres que possible.

Lorsqu'on précipite le lanthane avec de l'ammoniaque, on obtient des sels basiques, contenant du chlore, de l'acide sulfurique, etc., et il est indispensable de redissoudre le précipité dans l'acide azotique et de le précipiter de nouveau. Pendant les lavages des sels basiques, il arrive souvent que l'hydrate se carbonate et met en liberté des sels neutres qui se dissolvent en traversant le filtre. Pour éviter ces accidents, il faut laver avec de l'eau ammoniacale et aussi vite que possible.

La séparation du lanthane des autres métaux s'effectue comme celle du cérium. Le dosage du lanthane en présence de didyme et de cérium peut être effectué par l'appréciation de la quantité de cérium (voy. *Cérium*) et par la comparaison du spectre de la solution avec le spectre d'une solution, contenant une quantité de didyme pur déterminée. On juge de la quantité de lanthane par la différence.

---

## BIBLIOGRAPHIE

Voyez le *Didyme*.

---

# LE DIDYME

## ET SES COMPOSÉS

PAR

P. T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

---

Équivalent : Di = 71. Poids atomique : Di = 142.

### § 1. — HISTORIQUE

Le didyme fut découvert par Mosander en 1842. Il est toujours accompagné dans la nature par le cérium, le lanthane, le samarium, souvent aussi par les métaux de l'yttria. Le samarium, dont l'existence fut prouvée en 1878 par Delafontaine, paraît ressembler au didyme dans presque tous ses caractères chimiques, mais en diffère par l'équivalent, par la couleur des sels et par les caractères spectraux. Il est à présumer que tout le didyme qu'on a étudié avant 1883 renfermait des quantités plus ou moins considérables de samarium, ce qui fait que les composés du didyme paraissent à présent inconnus à l'état de pureté.

### § 2. — ÉQUIVALENT

Les déterminations anciennes de l'équivalent par MM. Hermann, Zschiesche et Erk ont donné 71 à 71,5 pour l'équivalent, mais on n'a pas fourni de preuves que la matière employée fut exempte de lanthane. M. Marignac a déterminé en 1849 l'équivalent par l'analyse du sulfate à l'aide du chlorure de baryum. Le nombre 74,4, qu'il obtint, est trop élevé, à cause de l'inexactitude de la méthode. Plus tard il trouva le nombre 71,78. Les déterminations de M. Cleve en 1874 par la synthèse du sulfate à partir de l'oxyde ont donné le

nombre moyen 73,5. Le didyme ne contenait pas de lanthane, mais, comme des recherches nouvelles l'ont prouvé, beaucoup de samarium. M. Brauner a maintenu assez récemment que l'équivalent de didyme est 72,5, mais il n'a pas prouvé que ce nombre est constant. Les dernières recherches de M. Cleve, en 1883, ont prouvé que l'équivalent du didyme, exempt de lanthane et de samarium, est 71,16 comme moyenne de douze expériences. Le poids atomique n'a subi aucun changement, après qu'on eut soumis le didyme employé à une série de précipitations partielles par l'ammoniaque. On peut donc admettre ce nombre comme très voisin de la vérité.

## § 3. — CARACTÈRES SPECTRAUX

M. Thalén a examiné, en 1875, le spectre du didyme regardé à cette époque comme pur. Plus tard, il a réexaminé, en 1883, le spectre du didyme exempt de samarium. Un grand nombre de raies attribuées en 1875 au didyme ont été trouvées plus tard comme appartenant au samarium. Nous donnons dans le tableau suivant les raies du didyme d'après les recherches de M. Thalén en 1883 (1).

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| | 5688,0 | 4 |
| | 5675,0 | 4 |
| | 5593,5 | 4 |
| Jaune | 5485,0 | 3 |
| | 5371,0 | 3 |
| | 5360,5 | 3 |
| | 5356,5 | 4 |
| | 5322,0 | 4 |
| | 5319,0 | 2 |
| | 5292,5 | 2 |
| | 5272,5 | 3 |
| | 5258,5 | 4 |
| | 5254,5 | 4 |
| | 5248,5 | 2 |
| | 5191,5 | 3 |
| | 5190,5 | 3 |
| Vert | 5179,0 | 4 |
| | 5173,0 | 4 |
| | 5129,5 | 3 |
| | 5123,0 | 4 |
| | 5110,5 | 4 |
| | 5102,0 | 4 |
| | 4958,0 | 4 |
| | 4954,0 | 4 |
| | 4943,0 | 4 |
| | 4923,5 | 3 |

(1) Cette liste ne contient que les raies les plus fortes. Une liste contenant aussi les raies plus faibles sera publiée dans le *Ofversigt af kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandl*, 1883.

| Couleur | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Bleu | 4920,0 | 4 |
| | 4901,0 | 4 |
| | 4896,5 | 3,5 |
| | 4890,0 | 3,5 |
| | 4881,0 | 3,5 |
| | 4858,4 | 4 |
| | 4824,0 | 4 |
| | 4811,0 | 4 |
| | 4706,0 | 4 |
| Indigo | 4682,5 | 4 |
| | 4633,0 | 4 |
| | 4621,5 | 4 |
| | 4462,5 | 2,5 |
| | 4451,5 | 2,5 |
| | 4446,0 | 2,5 |
| | 4429,0 | 4 |
| | 4410,0 | 4 |
| | 4385,5 | 3,5 |
| | 4357,5 | 4 large. |
| Violet | 4325,0 | 4 |
| | 4303,0 | 3 large. |
| | 4247,5 | 4 large. |

Le spectre d'absorption des sels de didyme possède un nombre de bandes dans la partie visible et aussi quelques-unes dans les parties ultra-violettes et infra-rouges, étudiées par MM. Soret et Becquerel.

Nous donnerons ici une liste des bandes d'absorption signalées par ces savants et par M. Lecoq de Boisbaudran.

| Couleur. | Longueur d'onde. | |
|---|---|---|
| Infra-rouge | 860 | |
| | 796 | |
| | 743 | |
| Rouge | 730,7 | ε |
| | 689,4 | |
| | 678,6 | |
| Orange | 622,5 | |
| | 596,2 | α (596,2 à 571,9) |
| | 588,5 | |
| Jaune | 582,4 | |
| | 578,8 | |
| | 574,7 | |
| | 571,9 | |
| Vert | 531,2 | β (531,2 à 521,9) |
| | [522,3] | |
| | 521,9 | |

| Couleur. | Longueur d'onde. | |
|---|---|---|
| Vert | 521,1 | β |
| | 520,5 | |
| | 512,5 | η |
| | 508,7 | |
| Bleu | 482,2 | γ |
| | 475,8 | θ |
| | 469,1 | δ |
| | 461,8 | |
| Indigo | [445,8] | ζ |
| | 444,1 | |
| | [442,5] | |
| Violet | 427,5 | |
| Ultra-violet | 353,0 | |
| | 347,0 | |
| | 330,5-328,5 | |

### § 4. — DIDYME MÉTALLIQUE

MM. Hillebrand et Norton ont obtenu le métal à l'état compact par l'action d'un courant électrique sur le chlorure de didyme en fusion. Il ressemble au cérium, mais il est plus dur que ce métal. La couleur est blanche avec une teinte jaunâtre. Densité, 6,544. Il est moins fusible que le cérium et le lanthane. Il s'oxyde aisément dans l'air et brûle lorsqu'on le chauffe. La chaleur spécifique est 0,04563, en concordance avec la loi de Dulong et Petit. L'équivalent du didyme, étudié par MM. Hillebrand et Norton, a été trouvé égal à 72,4, ce qui prouve que le métal contenait une quantité considérable de samarium.

## COMPOSÉS DU DIDYME

Comme on l'a dit plus haut, on n'a pu obtenir l'oxyde de didyme à l'état de pureté que tout récemment. Ce qu'on a appelé oxyde de didyme renfermait sans doute de la samarine et peut-être dans bien des cas du lanthane. Ces réserves faites, nous résumerons ce qui a été publié sur les composés du didyme, qui sont presque tous à réexaminer.

### § 5. — OXYDES DE DIDYME

*Protoxyde de didyme* ($Di^2O$ ou $Di^2O^3$). — On l'obtient par la calcination de l'hydrate ou de l'oxalate. A une température moins élevée, on obtient le protoxyde, mélangé avec du peroxyde. Pour l'obtenir pur, il faut chauffer au blanc ou dans

un courant d'hydrogène. C'est une poudre grisâtre ou bleuâtre, qui ne s'éteint pas avec l'eau comme l'oxyde de lanthane. Il est très soluble dans les acides et donne des sels d'une couleur rouge bleuâtre très intense. Densité, 6,95. Chaleur spécifique, 0,081 (Nilson et Pettersson).

*Hydrate d'oxyde de didyme* ($Di^2O^3 3HO$ ou Ði $(HO)^3$). — C'est un précipité volumineux, rouge violet, insoluble dans les alcalis.

La chaleur de neutralisation est pour l'acide sulfurique 38,580 cal. et pour l'acide carbonique 35,970 cal. (Thomsen).

*Peroxyde de didyme.* — Chauffé à l'air ou dans un courant d'oxygène, l'oxyde de didyme prend une couleur brune plus ou moins foncée, qu'il perd par une forte calcination. Le peroxyde formé est peu stable et il se dissout dans les acides, même très étendus, avec dégagement d'oxygène. Les savants qui ont étudié cet oxyde ont trouvé des quantités d'oxygène assez variables. D'après M. Hermann, le peroxyde ne renferme que 0,446 pour 100 d'oxygène en plus que l'oxyde; d'après M. Marignac, 0,32 à 0,88 pour 100, et d'après M. Cleve, 0,98. M. Frerichs a trouvé la quantité considérable 7,13, qui s'accorde à merveille avec la formule $Di^2O^3$, si l'on admet pour le protoxyde la formule DiO. M. Brauner a tout récemment étudié le peroxyde. Bien que le didyme, avec lequel il a opéré eût pour équivalent le nombre 73,25 et renfermât en conséquence une quantité considérable de samarium, il a obtenu un peroxyde à 8,5 pour 100 d'oxygène, correspondant à la formule $Di^2O^5$. M. Brauner a aussi obtenu l'hydrate $Di^2O^5 3HO$ par la précipitation d'une solution d'un sel de didyme en présence du peroxyde d'hydrogène. Il décrit l'hydrate comme un précipité verdâtre. — Il est indispensable de répéter ces recherches avec des matières pures, pour pouvoir se former une idée exacte sur la nature du peroxyde.

## § 6. — SULFURE DE DIDYME

M. Marignac l'a obtenu comme une poudre brun verdâtre, en calcinant l'oxyde dans la vapeur de sulfure de carbone. Humecté, ce sulfure dégage de l'hydrogène sulfuré.

Il possède, d'après M. Fr.Smith, la formule $Di^2S^3$.

Par la calcination de l'oxyde de didyme avec du carbonate de soude et du soufre, M. Marignac a obtenu un oxysulfure de didyme d'une couleur blanc grisâtre. Il possède la composition $Di^2O^2S$.

## § 7. — CHLORURE DE DIDYME

*Chlorure anhydre* ($Di^2Cl^3$ ou Ð$iCl^3$). — On l'obtient comme le sel de lanthane. Il forme une masse cristalline, rougeâtre.

*Chlorure cristallisé* ($Di^2Cl^3,12HO$ ou Ð$iCl^3,6H^2O$). — Il forme des cris-

taux violets volumineux, qui sont déliquescents à l'air humide et fort solubles. Ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$m : m = 78^\circ,0'$ ; $m : p = 92^\circ,0'$ ; $e^1 : e^1 = 67^\circ,0'$ (Marignac).
Formes : $m, g^1, p, o^1, e^1$.

## § 8. — OXYCHLORURE DE DIDYME

En chauffant l'oxyde de didyme à 200 degrés dans un courant de chlore, on obtient, d'après M. Frerichs, une poudre grise, ayant pour composition $Di^2O^2Cl$. Par une ébullition prolongée elle se décompose en chlorure et en hydrate.

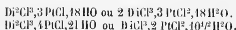
Un oxychlorure ayant la même composition, mais renfermant de l'eau, a été obtenu par M. Marignac, en chauffant le chlorure cristallisé et traitant le résidu par l'eau. Il obtint ainsi une poudre blanche et cristalline.

## § 9. — CHLORURES DOUBLES

*Chloromercurate de didyme* ($Di^2Cl^3,9\,HgCl,24\,HO$ ou $2\,DiCl^3 9\,HgCl^2,24\,H^2O$). — Il cristallise en cubes rouges, très solubles (Marignac, Cleve).

*Chloroplatinate de didyme* ($Di^2Cl^3,2\,PtCl^2,21\,HO$ ou $DiCl^3,PtCl^4,10^{1/2}H^2O$). — Il forme des prismes orangés, qui perdent par dessiccation sur l'acide sulfurique 6 HO (Cleve). Il cristallise, d'après M. Marignac, dans les mêmes formes que les chloroplatinates de cérium et de lanthane, mais il n'est pas, d'après M. Topsöe, isomorphe avec ces sels. M. Fr. Smith donne pour le chloroplatinate la formule $Di^2Cl^3,3\,PtCl^2,24\,HO$, qui est inexacte.

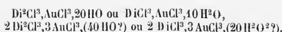
*Chloroplatinites de didyme.* — M. Nilson a obtenu deux chloroplatinites, savoir :


$Di^2Cl^3,3\,PtCl,18\,HO$ ou $2\,DiCl^3,3\,PtCl^2,18\,H^2O$.
$Di^2Cl^3,4\,PtCl,21\,HO$ ou $DiCl^3,2\,PtCl^2,10^{1/2}H^2O$.

Le premier de ces sels forme des prismes allongés, l'autre des tables hexagonales et déliquescentes.

*Chlorostannate de didyme* ($Di^2Cl^3,2\,SnCl^2,21\,HO$ ou $DiCl^3,SnCl^4,10^{1/2}H^2O$). — Il forme des cristaux rouges et volumineux (Cleve).

*Chloraurates de didyme.* — Il en existe deux :


$Di^2Cl^3,AuCl^3,20\,HO$ ou $DiCl^3,AuCl^3,10\,H^2O$,
$2\,Di^2Cl^3,3\,AuCl^3,(40\,HO?)$ ou $2\,DiCl^3,3\,AuCl^3,(20\,H^2O?)$.

Le premier de ces sels forme de larges cristaux jaunes, l'autre de grands

cristaux orangés (Cleve). Le dernier sel renferme, d'après M. Fr. Smith, 42HO.

*Chlorure de didyme et cyanure de mercure* ($Di^2Cl^3,6HgC^2Az,16HO$ ou $ĐiCl^3,3Hg(CAz)^2,8H^2O$). — Il forme des aiguilles minces et flexibles (Alén).

### § 10. — BROMURE DE DIDYME ($Di^2Br^3,12HO$ ou $ĐiBr^3,6H^2O$)

En évaporant la solution de l'oxyde dans l'acide bromhydrique, on obtient de grands prismes déliquescents d'un violet foncé (Cleve).

### § 11. — BROMURES DOUBLES

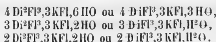
*Bromure double de didyme et de zinc* ($Di^2Br^3,3ZnBr,36HO$ ou $2ĐiBr^3,3ZnBr^2,36H^2O$). — Il forme, d'après M. Fr. Smith, des aiguilles radiées, de couleur brun rougeâtre. Il est très déliquescent.

*Bromure double de didyme et de nickel* ($Di^2Br^3,3NiBr,18HO$ ou $2ĐiBr^3,3NiBr^2,18H^2O$). — Il forme de petits cristaux déliquescents (Fr. Smith).

*Bromaurate de didyme* ($Di^2Br^3,AuBr^3,18HO$ ou $ĐiBr^3,AuBr^3,9H^2O$). — Il forme des cristaux éclatants d'une couleur brun foncé (Cleve).

### § 12. — FLUORURE DE DIDYME ($Di^2Fl^3,HO$ ou $2ĐiFl^3,H^2O$)

Il forme un précipité violet et gélatineux qu'on obtient par l'addition d'acide fluorhydrique à la solution d'un sel de didyme. M. F. Smith donne pour ce composé la formule entièrement inexacte $2Di^2Fl^33HFl$. On obtient, d'après M. Marignac, le fluorure mélangé avec de la silice lorsqu'on traite l'oxyde de didyme par l'acide fluosilicique, ou lorsqu'on précipite le fluosilicate de zinc avec un sel de didyme. D'après M. Brauner, le fluorure se combine avec le fluorure de potassium et forme les sels doubles peu solubles :


$4Di^2Fl^3,3KFl,6HO$ ou $4ĐiFl^3,3KFl,3H^2O$,
$3Di^2Fl^3,3KFl,2HO$ ou $3ĐiFl^3,3KFl,H^2O$,
$2Di^2Fl^3,3KFl,2HO$ ou $2ĐiFl^3,3KFl,H^2O$.

### § 13. — CYANURE DE DIDYME

On ne connaît pas le cyanure de didyme à l'état isolé, mais bien les sels doubles suivants :

*Ferrocyanure de didyme et de potassium* ($Di^23C^2Az,KC^2Az,2FeC^2Az,8HO$

ou $DiK(CAz)^6Fe,4H^2O$). — C'est un précipité blanc, que donne le ferrocyanure de potassium avec les sels de didyme (Cleve).

*Platinocyanure de didyme* ($Di^23C^2Az,3PtC^2Az,18HO$ ou $Di^2(CAz)^{12}Pt^3,18H^2O$). — On l'obtient, par l'évaporation lente, en cristaux larges, d'un jaune sale, avec un reflet bleuâtre. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique (Topsöe).

$$m : m = 122°,3' ;\ e^1 : e^1 = 124°,30 ;\ m : e^1 = 117°,16'.$$

Formes : $m$, $g^1$, $e^1$ et quelques autres.

Densité, 2,679.

§ 14. — SULFOCYANATE DE DIDYME ($Di^23C^2AzS^2,12HO$ ou $Di(CAzS)^3,6HO$)

Il cristallise, d'une solution sirupeuse, en aiguilles allongées et déliquescentes qui perdent par dessiccation sur l'acide sulfurique 4 équiv. HO.

Le sel se combine au cyanure de mercure et forme un sel double :



$$Di^23C^2AzS^2,6HgC^2Az,24HO \text{ ou } Di(CAzS)^33Hg(CAz)^2,12H^2O.$$

Ce sel double cristallise en aiguilles rouges, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit.

$$g^1 : m = 109°,35 ;\ m : b^{1/2} = 126°,10' \text{ (Topsöe).}$$

Formes : $g^1$, $m$, $g^3$, $p$, $e^{1/2}$, $b^{1/2}$.

Densité, 2,697.

## OXYSELS DE DIDYME

§ 15. — SULFITE DE DIDYME ($Di^2O^33SO^2,3$ et $6HO$ ou $Di^23SO^3,3$ et $6H^2O$)

C'est une poudre blanche, qui, séchée dans le vide, renferme 3HO d'après M. Cleve. D'après M. Marignac, le sel contient 6HO.

### § 16. — SULFATE DE DIDYME

*Sel anhydre* ($Di^2O^33SO^3$ ou $Di^23SO^4$). — On l'obtient par la calcination modérée du sulfate cristallisé. Il forme une poudre rougeâtre de densité 3,735. Chaleur spécifique, 0,1187 (Nilson et Pettersson). D'après M. Marignac, 100 parties d'eau dissolvent à 12 degrés 43,1 parties du sel et à 50 degrés seulement 11 parties.

*Sel* ($Di^2O^33SO^36HO$ ou $Di^23SO,6HO$). — Il cristallise par évaporation à une température élevée en aiguilles rouges et brillantes (Marignac).

*Sel* ($Di^2O^33SO^38HO$ ou $Di^23SO^4,8H^2O$). — Il cristallise à la température ordinaire, surtout en présence d'un excès d'acide sulfurique, et forme des cristaux éclatants d'un rouge foncé. Il perd à 200 degrés toute son eau. Densité, 2,878; chaleur spécifique, 0,1948 (Nilson et Pettersson). La chaleur dégagée par la solution du sulfate dans l'eau est 3,160 cal. (Thomsen). Le sel est isomorphe avec le sulfate d'yttrium; on le regarde aussi comme isomorphe avec le sulfate de cadmium. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

$p : h^1 = 118°,8'$; $p : d^{1/2} = 125°,10'$; $p : b^{1/2} = 69°,57'$ (Topsöe).
Formes : $p$, $b^{1/2}$, $d^{1/2}$, $o^{1/2}$, $a^{1/2}$, $o^1$, $a^1$.

*Sel* ($Di^2O^33SO^3,9HO$ ou $Di^23SO^4,9H^2O$). — Il a été obtenu par l'évaporation de la solution à chaleur modérée en cristaux mamelonnés, appartenant au système hexagonal (Marignac).

## § 17. — SULFATES BASIQUES

D'après Mosander, le sulfate anhydre perd par calcination les 2/3 de son acide sulfurique et laisse le sel basique $Di^2O^3SO^3$. Un sel correspondant hydraté a été analysé par M. Hermann, qui l'a obtenu en ajoutant de l'ammoniaque à la solution du sulfate. Il lui assigne la formule $Di^2O^3SO^3,8HO$. M. F. Smith a donné pour ce précipité la formule $2Di^2O^33SO^3,3HO$, qui est certainement inexacte. M. Cleve trouve la composition $5Di^2O^33SO^3$.

## § 18. — SULFATES DOUBLES

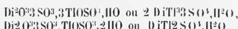
*Sulfates doubles de didyme et de potassium.* — Le sulfate de didyme se combine avec le sulfate de potassium dans des proportions variables. Les sels doubles, qui renferment pour 1 de $Di^2O^33SO^3$, 1, 3, 4 et 4 1/2 équiv. $KOSO^3$, sont des précipités cristallins rougeâtres, peu solubles dans l'eau et insolubles dans la solution saturée de sulfate de potassium.

*Sulfate double de didyme et de sodium* ($Di^2O^33SO^3,NaOSO^3,2HO$ ou $DiNa2SO^4,H^2O$). — On l'obtient comme une poudre blanche avec une teinte violette, lorsqu'on mélange les solutions des sels simples. Il se dissout d'après M. Marignac dans 200 parties d'eau et très peu dans une solution saturée de sulfate de soude. D'après M. Marignac, le composé renferme des quantités d'eau variables.

*Sulfate double de didyme et d'ammonium* ($Di^2O^33SO^3,AzH^4OSO^3,8HO$ ou

$DiAzH^4 2SO^4,4H^2O$). — Il forme de petits cristaux rouges, solubles dans 18 parties d'eau. Le sel perd 6HO à 100 degrés et la totalité de son eau de cristallisation à 120 degrés (Marignac, Cleve).

*Sulfate double de didyme et de thallium.* — M. Zschiesche a obtenu deux sels doubles de la composition :



$$Di^2O^3 3SO^3,3TlOSO^3,HO \text{ ou } 2DiTl^3 3SO^4,H^2O,$$
$$Di2O^3 3SO^3,TlOSO^3,2HO \text{ ou } DiTl2SO^4,H^2O.$$

*Sulfate double de didyme et de méthyle* ($Di^2O^3 3SO^3,3C^2H^3OSO^3,18HO$ ou $Di(CH^3)^3 3SO^4,9H^2O$). — Il forme des aiguilles rouges et allongées (Alén).

*Sulfate double de didyme et d'éthyle* ($Di^2O^3 3SO^3,3C^4H^5OSO^3,18HO$ ou $Di(C^2H^5)^3 3SO^4,9H^2O$). — Il forme des cristaux volumineux (Alén), qui sont parfaitement isomorphes avec les sels correspondants du cérium et du lanthane (Topsöe).

### § 19. — HYPOSULFATE DE DIDYME ($Di^2O^3 3S^2O^5 24HO$ ou $Di^2 3S^2O^6,24H^2O$)

Il forme, comme les sels correspondants de cérium et de lanthane, des cristaux volumineux du système hexagonal.

$$b^1 : b^1 = 112°,31' \text{ (Topsöe).}$$
$$\text{Formes : } e^2,\ d^1,\ p,\ a^1.$$

### § 20. — PERCHLORATE DE DIDYME ($Di^2O^3 3ClO^7,18HO$)

Il forme des cristaux rouges et déliquescents (Cleve). M. Fr. Smith prétend avoir obtenu l'hypochlorite de didyme par l'action du chlore sur l'hydrate de didyme et par l'évaporation de la solution. Cette assertion est évidemment inexacte.

### § 21. — BROMATE DE DIDYME ($Di^2O^3 3BrO^5,18HO$ ou $Di3BrO^3,9H^2O$)

C'est, d'après M. Marignac, un sel d'une couleur rose, inaltérable à l'air. Il fond au-dessous de 100 degrés et perd 15HO. Il est isomorphe avec le sel de lanthane.

Les cristaux appartiennent au système hexagonal.

$$b^1 : b^1 = 148°,4';\ b^1 : m = 123°,30' \text{ (Marignac).}$$
$$\text{Formes : } m,\ b^1.$$

§ 22. — IODATE DE DIDYME ($Di^2O^33IO^5,4HO$ ou $Di3IO^3,2H^2O$)

On l'obtient comme une poudre amorphe et presque blanche, par l'addition de l'acide iodique à la solution d'un sel de didyme (Cleve).

§ 23. — PERIODATE DE DIDYME ($Di^2O^3IO^7,8HO$ ou $DiIO^5,4H^2O$)

Lorsqu'on ajoute de l'acide periodique à la solution d'un sel de didyme, il ne se forme pas un précipité, mais par l'addition d'un peu d'ammoniaque on obtient un précipité floconneux, qui, chauffé légèrement, devient cristallin et constitue le sel tribasique.

§ 24. — SÉLÉNITES DE DIDYME

1. *Sélénite anhydre* ($3Di^2O^38SeO^2,28HO$ ou $3Di^2O^3,8SeO^2,28H^2O$). — On l'obtient par le sélénite de sodium et le sulfate de didyme. Il forme un précipité faiblement rougeâtre et amorphe (Nilson).

2. *Sélénite hydraté* ($Di^2O^34SeO^2,5HO$ ou $Di^2O^3,4SeO^2,5H^2O$). — Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution d'azotate de didyme, mélangée avec de l'acide sélénieux, on obtient une poudre cristalline, couleur de lilas, ayant cette composition (Cleve). D'après M. Fr. Smith, il se forme dans ces circonstances le sel neutre, ce qui est inexact. M. Nilson a obtenu le sel avec 9 HO par l'action de l'acide sélénieux sur le sel précédent.

3. *Sélénite hydraté* ($2Di^2O^39SeO^2,18HO$ ou $2DiO^3,9SeO^2,18H^2O$). — Il se forme, d'après M. Nilson, lorsqu'on évapore le sel basique avec un excès d'acide sélénieux. En traitant le résidu par l'eau, le sel reste comme une poudre cristalline, couleur de lilas.

§ 25. — SÉLÉNIATES DE DIDYME

*a*. $Di^2O^33SeO^3,5HO$ ou $Di^23SeO^4,5H^2O$). — Par l'évaporation au bain-marie d'une solution d'oxyde de didyme dans l'acide sélénique, on obtient des prismes rouges, éclatants et radiés (Cleve). Ce sel renferme, d'après M. Fr. Smith, 6 HO.

*b*. $Di^2O^33SeO^3,8HO$ ou $Di^23SeO^4,8H^2O$. — Il cristallise à environ 60 degrés en cristaux rouges, isomorphes avec les sulfates de didyme et d'yttria et avec le séléniate d'yttria. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$p : h^1 = 119°,6'$ ; $h^1 : o^1 = 142°,34$ ; $h^1 : b^{1/2} = 94°,9'$ (Topsöe).
Formes : $h^1$, $p$, $o^1$, $d^{1/2}$, $b^{1/2}$.

Clivage suivant $p, o^1$ et suivant $h^1$.
Densité, 3,223-3,255.

*c.* $Di^2O^3 3SeO^3,10HO$ ou $Di^2 3SeO^4,10H^2O$. — On l'obtient en aiguilles minces et radiées lorsqu'on évapore la solution à la température ordinaire (Cleve).

## § 26. — SÉLÉNIATES DOUBLES

*Séléniate de didyme et de potassium* ($Di^2O^3 3SeO^3,KOSeO^3,9HO$ ou $DiK2SeO^4,4^1/_2H^2O$). — Il forme de petits cristaux bien nets, de couleur rouge, qu'on obtient par l'évaporation spontanée des solutions mélangées des sels simples. Ce sel double est inaltérable à l'air et aisément soluble dans l'eau. Chauffé à 100 degrés, il perd 6HO (Cleve).

*Séléniate de didyme et de sodium* ($Di^2O^3 3SeO^3,NaOSeO^3,4HO$ ou $DiNa2SeO^4,2H^2O$). — On l'obtient comme une poudre amorphe et presque blanche, lorsqu'on évapore à la température ordinaire les solutions mélangées des sels simples (Cleve).

*Séléniate de didyme et d'ammonium* ($Di^2O^3 3SeO^3,AzH^4OSeO^3,6HO$ ou $DiAzH^4 2SeO^4,3H^2O$). — Il forme de petites aiguilles aplaties, d'une couleur rouge foncé, aisément solubles dans l'eau (Cleve).

## § 27. — AZOTATES DE DIDYME

*Sel neutre* ($Di^2O^3 3AzO^5,12HO$ ou $Di3AzO^3,6H^2O$). — Il forme des cristaux rouge violet aisément solubles dans l'eau. Le sel est déliquescent et perd par dessiccation sur l'acide sulfurique 3HO. Il est soluble dans l'alcool et la solution ne se trouble pas par l'addition d'éther. L'azotate de didyme n'est pas isomorphe avec celui de lanthane. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal doublement oblique.

$g^1 : t = 111°,30'$ ; $t : m = 137°,0'$ ; $g^1 : f^{1/2} = 112°,24'$ ; $m : f^{1/2} = 100°,30$ ;
$g^1 : e^{1/2} = 125°,10'$ (Marignac).

$p : g^1 = 97°,30'$ ; $p : h^1 = 110°,43'$ ; $h^1 : g^1 = 92°,47$ ; $g^1 : t = 111°,25'$ ;
$t : m$ 137°,10' (Topsöe).
Formes : $g^1$, $t$, $g^2$, $h^1$, $m$, $p$, $i^1$, $e^1$.

Clivage très facile suivant $g^1$.

*Sel basique* ($4\,Di^2O^3 3\,NO^5, 15\,HO$ ou $4\,Di^2O^3, 3\,Az^2O^5, 15\,H^2O$). — On l'obtient par la fusion du sel neutre, qui dégage d'abord des vapeurs d'eau et de l'acide azotique et plus tard des vapeurs rouges. On obtient vers la fin une masse pâteuse qui, traitée par l'eau, laisse une poudre blanc rougeâtre et cristalline (Marignac).

## § 28. — AZOTATES DOUBLES

*Azotate de didyme et d'ammonium* ($Di^2O^3 3\,AzO^5, 2\,AzH^4OAzO^5, 8\,HO$ ou $Di(AzH^4)^2 5\,AzO^3, 4\,H^2O$). — Il forme des prismes rouges et déliquescents, isomorphes avec le sel de lanthane. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$m : m = 82°,0'$ ; $m : p = 105°,0'$ ; $p : d^{1/2} = 82°,20'$ (Marignac).
Formes : $m, p, d^{1/2}, b^{1/2}, a^1$.

*Azotate de didyme et de zinc* ($Di^2O^3 3\,AzO^5, 3\,ZnOAzO^5, 69\,HO$ ou $Di^2Zn^3, 12\,AzO^3 69\,H^2O$). — Il forme des cristaux fort déliquescents (Fr. Smith).

*Azotate de didyme et de nickel* ($Di^2O^3 3\,AzO^5, 3\,NiOAzO^5, 36\,HO$ ou $Di^2Ni^3 12\,AzO^3, 36\,H^2O$). — Le sel double forme des tables volumineuses d'une couleur verte, qui sont déliquescentes (Fr. Smith).

*Azotate de didyme et de cobalt* ($Di^2O^3 3\,AzO^5, 3\,CoOAzO^5, 48\,HO$ ou $Di^2Co^3 12\,AzO^3, 48\,H^2O$). — D'après M. Fr. Smith, ce sel double forme des cristaux très déliquescents, d'une couleur rouge foncé.

## § 29. — PLATINOAZOTITE DE DIDYME ($Di^2 3\,(2\,AzO^4, Pt), 18\,HO$ ou $Di^2 3\,(Az^4O^8Pt) 18\,H^2O$)

Il cristallise en hexaèdres jaunâtres (Nilson).

## § 30. — PLATINOIODOAZOTITE DE DIDYME ($Di^2 3\,(AzO^4IPt) 24\,HO$ ou $Di^2 3\,(Az^2O^4I\ Pt) 24\,H^2O$)

Il forme une masse déliquescente, jaune verdâtre (Nilson).

## § 31. — PHOSPHITE DE DIDYME ($2\,Di^2O^3, 3\,PHO^4$ ou $Di^2 3\,PHO^3$)

C'est un précipité rouge (Fr. Smith).

## § 32. — ORTHOPHOSPHATE DE DIDYME

Par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'oxyde de didyme, M. Wallroth a obtenu l'orthophosphate anhydre $Di^2O^2,PO^5$ ou $DiPO^4$ en aiguilles microscopiques, insolubles dans les acides étendus. Ce sel a été obtenu avec du didyme pur (équiv. Di, 71). L'acide orthophosphorique libre donne avec l'azotate de didyme un précipité amorphe $Di^2O^3PO^5 2HO$ ou $DiPO^4H^2O$ (Marignac, Cleve). D'après M. Fr. Smith, l'orthophosphate disodique donne avec les sels de didyme le sel acide $2Di^2O^3,3HO,3PO^5$, ce qui ne peut pas être exact.

## § 33. — PYROPHOSPHATE DE DIDYME

Le pyrophosphate de sodium donne avec l'acétate de didyme le pyrophosphate neutre comme un précipité amorphe et rouge, ayant pour composition $2Di^2O^3$, $3PO^5,6HO$ ou $Di^4 3P^2O^7,6H^2O$ (Cleve). M. Fr. Smith prétend avoir obtenu un sel acide $Di^2O^3,3HO,3PO^5$, ce qui est inexact d'après M. Cleve.

M. Smith décrit aussi un métaphosphate de didyme, $Di^2O^3 3PO^5$, qui constitue une poudre rouge. Il ne dit pas de quelle modification de l'acide métaphosphorique ce sel dérive.

## § 34. — ARSÉNITE DE DIDYME

Par l'ébullition de l'acide arsénieux avec de l'hydrate de didyme, M. Fr. Smith a obtenu un produit, auquel il assigne la formule improbable $2Di^2O^3$, $3HO,3AsO^3$ ou $Di^2 3AsO^3H$.

## § 35. — ARSÉNIATE DE DIDYME

D'après M. Marignac, l'acide arsénique donne avec les sels de didyme un précipité amorphe, renfermant 53,56 pour 100 de $Di^2O^3$ et 4,02 pour 100 d'eau, correspondant sensiblement à la formule $5Di^2O^3,6AsO^5,3HO$. L'arséniate disodique donne, d'après M. Fr. Smith, le sel plus acide $2Di^2O^3,3HO,3AsO^5$, mais cette formule ne paraît pas exacte.

## § 36. — BORATE DE DIDYME

Le précipité amorphe, que donne le borax avec les sels de didyme, renferme, d'après M. Fr. Smith, $Di^2O^3 6BO^3$. M. Cleve a trouvé que cette formule est

inexacte, ce qui était à prévoir, et que la composition du précipité anhydre s'approche de la formule $Di^2O^3 2BO^3$.

## § 37. — CARBONATE DE DIDYME

Le précipité rougeâtre qui se forme par l'addition des carbonates alcalins aux sels de didyme, possède, d'après M. Marignac, la formule $Di^2O^3 3CO^2,HO$ ou $\not{D}i^2 3\not{C}\not{O}^3,H^2\not{O}$.

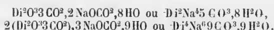
Par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de didyme, M. Cleve a obtenu un carbonate cristallin de la même composition.

## § 38. — CARBONATES DOUBLES

*Carbonate de didyme et de potassium* ($Di^2O^3 3CO^2,KOCO^2,4HO$ ou $\not{D}iK2\not{C}\not{O}^3,2H^2\not{O}$). — Par l'addition d'un sel de didyme à la solution bouillante de bicarbonate potassique on obtient un précipité volumineux et amorphe, qui après quelque temps se change en aiguilles brillantes, couleur de lilas (Cleve).

*Carbonate de didyme et d'ammonium* ($Di^2O^3 3CO^2,AzH^4OCO^2,3HO$ ou $\not{D}iAzH^4 2\not{C}\not{O}^3,1\,{}^1/_2\,H^2\not{O}$). — Lorsqu'on ajoute la solution d'un sel de didyme à un excès de carbonate d'ammonium, on obtient un précipité volumineux, qui se change après quelque temps en une poudre cristalline.

*Carbonate de didyme et de sodium.* — Il en existe deux :



$Di^2O^3 3CO^2,2NaOCO^2,8HO$ ou $\not{D}i^2Na^4 5\not{C}\not{O}^3,8H^2\not{O}$,

$2(Di^2O^3 3CO^2),3NaOCO^2,9HO$ ou $\not{D}i^4Na^6 9\not{C}\not{O}^3,9H^2\not{O}$.

Le premier de ces sels a été préparé par l'action d'un très grand excès de carbonate de soude sur le carbonate de didyme, obtenu par l'addition d'un sel de didyme à la solution de carbonate de soude. Après la digestion à chaleur modérée pendant quelques jours, le carbonate amorphe s'est transformé en aiguilles allongées et flexibles du sel double. Le deuxième de ces sels s'est formé par l'action à la température ordinaire d'un excès de carbonate de sodium sur le carbonate de didyme. Il forme une poudre lourde et cristalline, composée d'aiguilles microscopiques (Cleve).

## § 39. — CHROMATE DE DIDYME ($Di^2O^3 3CrO^3,7HO$ ou $\not{D}i^2 3Cr\not{O}^4,7H^2\not{O}$)

Par l'addition du chromate neutre de potassium à un excès d'azotate de didyme, on obtient de petites aiguilles d'une couleur jaune sale (Cleve).

§ 40. — CHROMATE DE DIDYME ET DE POTASSIUM ($Di^2O^33CrO^3,KOCrO^3$ ou $DiK2CrO^4$)

On l'obtient avec l'azotate de didyme et un excès du chromate neutre de potassium. Il forme un précipité amorphe et jaune. L'eau le décompose; on obtient après un lavage prolongé le sel basique $3Di^2O^3,CrO^3,18HO$ (Cleve).

§ 41. — MOLYBDATE DE DIDYME

Le précipité rouge que donne le molybdate d'ammonium dans les sels de didyme, possède, d'après M. Fr. Smith, la formule $Di^2O^3,6MO^3,3HO$.

§ 42. — TUNGSTATE DE DIDYME

M. Fr. Smith a obtenu, au moyen du « tungstate disodique » et du sulfate de didyme, un précipité auquel il assigne la formule $Di^2O^33TuO^3$ ou $Di^23TuO^4$. Par la calcination de ce précipité avec du chlorure de sodium, M. Cossa a obtenu des cristaux jaune rougeâtre, probablement tétragonaux et isomorphes avec la schéelite.

$b^{1/2} : b^{1/2} = 49°,40'$ (Sella).

Densité, 6,69; dureté, 5; chaleur spécifique, 0,0831.

§ 43. — MANGANATE ET PERMANGANATE DE DIDYME

D'après M. Fr. Smith, on obtient le manganate par la fusion de l'azotate de didyme avec du peroxyde de manganèse. Malgré les analyses que M. Smith a publiées, on a toute raison de se méfier de la formule donnée : $Di^2O^33MnO^3$. On peut dire la même chose sur le permanganate de didyme, que M. Smith prétend avoir obtenu des solutions mélangées du permanganate de potassium et du sulfate de didyme. Le produit, analysé par M. Smith, n'est sans doute autre chose qu'un mélange des hydrates de l'oxyde de didyme et du peroxyde de manganèse.

§ 44. — OXALATE DE DIDYME ($Di^2O^33C^2O^3,10$ ou $12HO$ ou $Di^23C^2O^4,10$ ou $12H^2O$)

L'acide oxalique produit avec les solutions des sels de didyme un précipité volumineux et caséeux, qui se transforme bientôt en une poudre lourde et

cristalline, couleur de lilas. Le sel est moins soluble dans l'acide azotique que l'oxalate de lanthane.

§ 45. — OXALATE DE DIDYME ET DE POTASSIUM ($Di^2O^3 3 C^2O^3, KOC^2O^3, 4(?)HO$ ou $DiK2 C^2O^4, 2(?)H^2O$)

Une solution concentrée et bouillante d'oxalate neutre de potassium dissout l'oxalate de didyme; on obtient par le refroidissement des croûtes cristallines. Lorsqu'on étend la solution avec de l'eau, il se forme un précipité floconneux, qui se change bientôt en une poudre rougeâtre, lourde et cristalline, ayant la formule indiquée (Cleve).

§ 46. — FORMIATE DE DIDYME ($Di^2O^3 3 C^2HO^3$ ou $Di 3 CHO^2$)

Par la dissolution de l'oxyde dans l'acide formique étendu et par l'évaporation de la solution on obtient une poudre, composée d'aiguilles microscopiques. Le même sel se précipite par l'addition du formiate d'ammonium à un sel de didyme en solution concentrée. Il est peu soluble et exige, d'après les déterminations de M. Cleve, 220 parties d'eau pour se dissoudre. D'après M. Marignac, le sel donne aisément des solutions sursaturées; la détermination exacte de la solubilité est en conséquence difficile. Il a trouvé une solubilité de 1/160 à 1/128.

§ 47. — ACÉTATE DE DIDYME ($Di^2O^3 3 C^4H^3O^3, 8 HO$ ou $Di 3 C^2H^3O^2 4 H^2O$)

L'acétate de didyme forme des cristaux brillants d'une fort belle couleur rouge. Il est assez soluble. Densité, 1,892. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal doublement oblique (Topsöe).

$$p : g^1 = 118°,52' ; \; p : h^1 = 115°,0' ; \; h^1 : g^1 = 106°,53' ; \; p : e^1 = 122°,28 ;$$
$$p : c^{1/2} = 112°,12'.$$
Formes : $h^1, g^1, t, p, c^{1/2}, o^1, e^1$.

Clivage très facile suivant $h^1$, $g^1$, $c^{1/2}$.

§ 48. — PROPIONATE DE DIDYME ($Di^2O^3 3 C^6H^5O^3, 6 HO$ ou $Di^2 3 C^3H^5O^2, 3 H^2O$)

Il forme des cristaux rouges, bien nets et inaltérables à l'air (Cleve).

§ 49. — TARTRATE DE DIDYME ($2 Di^2O^3 3 C^8H^4O^{10}, 12 HO$ ou $Di^2 3 C^4H^4O^6, 6 H^2O$)

L'acide tartrique donne avec l'acétate de didyme un précipité grenu de la composition indiquée. Il se dissout aisément dans le tartrate d'ammonium;

cette solution n'est pas précipitée par les alcalis. Par l'évaporation on obtient une masse gommeuse transparente (Clvec).

### § 50. — PICRATE DE DIDYME ($Di^2O^3 3C^{12}H^2(AzO^4)^3O, 18HO$ ou $Di3C^6H^2(AzO^2)^3O, 9H^2O$)

Il forme de grands prismes striés de couleur jaune (Cleve).

## CARACTÈRES DES SELS DE DIDYME

Les sels de didyme sont caractérisés par leur belle couleur rouge violacé ou lilas et par leur spectre d'absorption très intense et très caractéristique.

La saveur des sels solubles est sucrée et en même temps astringente.

Avec les réactifs, les sels de didyme se comportent en général de la même manière que les sels de lanthane. L'oxalate de didyme est moins soluble dans l'acide azotique chaud que l'oxalate de lanthane. Le sulfate de lanthane se sépare lorsqu'on chauffe la solution à 30 degrés, ce qui fournit une méthode dont déjà Mosander s'est servi pour la séparation du didyme et du lanthane. L'hydrate de lanthane est une base beaucoup plus forte que l'hydrate de didyme et on peut précipiter par l'addition d'ammoniaque le didyme avant le lanthane.

Toutes ces méthodes de séparation sont incomplètes et seulement partielles. Pour l'appréciation de la quantité de didyme dans un mélange, on peut comparer l'intensité du spectre d'absorption avec l'intensité du spectre d'une solution, contenant un poids donné de didyme pur.

Au chalumeau, l'oxyde de didyme donne avec le borax et le sel de phosphore des perles d'une couleur d'améthyste.

---

## BIBLIOGRAPHIE

Comprenant le CÉRIUM, le LANTHANE et le DIDYME

ALÉN. — Sels doubles du cyanure de mercure et des chlorures des métaux à terres. *Ofversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1876, n^os 8, 9. *Bull. Soc. chim.* [2], XXVII, 365.

— Sels des acides méthyle-, éthyle- et amyle-sulfuriques. *Ofversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Forhandlingar*, 1880, n^os 8, 17, 39, 50.

BECQUEREL. — Mémoire sur l'étude de la radiation infra-rouge au moyen des phénomènes de phosphorescence. *Ann. de ch. et de phys.* [5], XXX, 5, (1883).

BERGMAN. — Notes minéralogiques. *Kongl. Sv. Vet. Akad. Handlingar*, V, 121 (1784).
BERINGER. — Contributions à la connaissance du cérium. *Ann. der Chem.*, XLII, 134 (1842).
BERLIEN. — Sur la séparation des oxydes de la cérite. (Thèses). *Göttingen*, 1864.
BERTHEMOT. — Mémoire pour servir à l'histoire des bromures. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIV, 393 (1830).
BERZELIUS et GAHN. — Recherches sur quelques fossiles. *Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi*, IV, 148 (1815) et V, 56 (1818).
BERZELIUS. — Sur les sulfosels. *Kongl. Sv. Vet Akad. Handlingar*, 1825 et 1826.
— *Traité de chimie*. Édition allemande; V.
BONAPARTE. — Sur un moyen de séparer le deutoxyde de cérium. *Comptes rendus*, XVI, 1008 (1843).
BRAUNER. Contribution à la chimie des métaux de la cérite. *Monatshefte für Chem.*, III, 1 et 486 (1882). *Journal of the chemical Society*, 1882, 68 et 1883, 278.
BUNSEN. —Sur la parisite. *Ann. der Chemie*, LIII, 147 (1845).
— Séparation volumétrique des oxydes de cérium et de lanthane. *Ann. der Chemie*, LXXXVI, 285 (1853).
— Préparations de composés purs du cérium. *Ann. der Chem.*, CV, 40 (1858).
— Sur les phénomènes du spectre d'absorption de didyme. *Ann. de Poggend.*, CXXVIII, 100 (1866).
— Recherches spectrales. *Ann. de Poggend.*, CLV, 366 (1875).
BUHRIG. — La préparation, le poids atomique et la détermination analytique du cérium. *Journ. für prakt. Chem.* CXX, 209 (1875).
CARIUS. — Notice crystallographique. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXV, 352 (1858).
CHOUBINE. — Sur le poids atomique du lanthane. *Journ. für prakt. Chem.*, XXVI, 443 (1842).
CLEVE. — Contributions à la chimie des métaux à terres : II. Lanthane ; III. Didyme. *Bihang für Kongl. Sv. Velensk. Akad. Handlingar*, II, n$^{os}$ 7 et 8 (1874). *Bull. Soc. chim.* [2], XXI, 196 et 246.
— Sur quelques combinaisons de lanthane et de didyme. *Ofversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1878, n° 5, 9. *Bull. Soc. chim.* [2], XXIX, 492.
— Sur les chlorostannates des terres rares. *Ofvers. af Kongl. Sv. Vetensk. Förhandlingar*, 1879, n° 2, 49. *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 195.
— Note préliminaire sur le didyme. *Comptes rendus*, XCIV, 1528.
— Quelques remarques sur le didyme. *Comptes rendus*, XCV, 33.
— Sur le poids atomique du lanthane. *Ofversigt af kongl Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1883, n° 2, 15. *Bull. Soc. chim.* [2], XXXIX, 151.
— Sur le poids atomique du didyme. *Ofversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1883, n° 2, 23. *Bull. Soc. chim.* [2], XXXIX, 289.
COSSA. — Sur la distribution du cérium, du lanthane et du didyme. *Real. Accadem. dei Lincei*, CCLXXVI, 1879.
— Sur le tungstate de didyme. *Zeitschr für Krystallogr.*, V, 602 (1881).
CRONSTEDT. — Expériences sur trois espèces de minéraux de fer. *Kongt. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, XII, 227, (1751).
CZUDNOWICZ. — Contribution à la connaissance des composés céreux. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXX, 16 (1860) et LXXXII, 277 (1861).
DAMOUR ET DEVILLE. — Nouvelle analyse de la parisite. *Comptes rendus*, LIX, 270 (1864).
DEBRAY. — Note sur la préparation de l'oxyde de cérium. *Comptes rendus*, XCVI, 828 (1883).
DELAFONTAINE. — Matériaux pour servir à l'histoire des métaux de la cérite et de la gadolinite. *Arch. des sc. phys. et nat.*, XXI, 97 (1864) et XXII, 38 (1865).
DEMARÇAY. — Sur la séparation de quelques oxydes à l'aide des sels insolubles. *Ann. der Chem.*, XI, 241 (1834).
DESCLOIZEAUX. — Sur l'emploi des propriétés optiques pour la détermination des espèces cristallisées. *Ann. des mines* [5], XIV, 347 (1858).
ERDMANN. — Pour l'analyse spectrale. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXV, 394 (1862).
ERK. — Sur les métaux de la cérite. *Zeitschr. für Chemie* [2], VII, 100 (1871).
FRERICHS. — A la connaissance du lanthane et du didyme. *Deutsch. Gesellsch.*, VII, 798 (1874).
FRERICHS ET FR. SMITH. — Sur le lanthane et le didyme. *Ann. der Chem.*, CXCI, 331 (1878).
GIBBS. — Séparation du cérium, du didyme et du lanthane *Sillim. Americ. Journal.* [2], XXXVII, 352 (1864).
GLADSTONE. — Spectre du didyme. *Journ. für prakt. Chemie*, LXXIII, 380 (1858).
GMELIN-KRAUT. — *Handbuch der Chemie* (1878).

Göbel. — L'action de l'acide formique sur quelques oxydes et peroxydes. *Schweigg. Journ.*, LXVII, 78 (1833).
Hartley. — Contributions à la chimie des composés du cérium. *Journal of the chemical Society*, 1882, 202.
Heeren. — Recherches sur l'acide hyposulfurique. *Ann. de Poggend.*, VII, 180 (1826).
Hermann. — Recherches sur le cérium. *Journ. für prakt. Chem.*, XXX, 184 (1843).
— Recherches sur le didyme, le lanthane, la cérite et lanthano-cérite. *Journ. für prakt. Chem.* LXXXII, 385 (1861).
— Recherches sur le cérium. *Journ für prakt. Chem.*, XCII, 113 (1864).
Hillebrand et Norton. — Préparation du cérium, du lanthane et du didyme par l'électrolyse. *Ann. de Poggend.*, CLV, 633 (1875).
— Sur le cérium, le lanthane et le didyme métalliques. *Ann. de Poggend.*, CLVI, 466 (1875).
Hisinger. — Analyse de la cérite. *Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi*, III, 283 (1810).
— Détermination de l'oxygène dans les oxydes de cérium. *Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi*, IV, 378 (1815).
— Analyse de quelques minéraux. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1838, 187.
Hisinger et Berzelius. — Cérium, un nouveau métal. *Gehlen allgem. Journ. der Chem.*, II, 397 (1804).
Holzmann. — Sur quelques sels du cérium et du lanthane. *Journ. für prakt. Chem*, LXXV, 321 (1858).
— A la connaissance des composés du cérium. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXIV, 76 (1861).
— A la connaissance des métaux de cérium. *Zeitschr. für Chem.*, V, 668 (1862).
Horner. — Sur la présence du didyme dans un échantillon de pyromorphite. *Bull. Soc. chim.* [2], XIX, 23 (1873).
— Présence du didyme dans la schéelite. *Bull. Soc. chim.* [2], XXI, 275, (1874).
Jolin. — Cérium et ses composés. *Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 14 (1874). *Bull. Soc. chim.* [2], XXI, 533.
Kjerulf. — Sur la composition de la cérite. *Ann. der Chem.*, LXXXVII, 12 (1853).
Klaproth. — Recherche chimique de l'ochroïte. *Gehlen Neues allgem. Journ. der Chem.*, II, 303 (1804).
— *Beitrage zur Kenntniss der Mineralkörper*, IV, 140 (1807).
Lange. — Sur quelques nouveaux composés du cérium. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXII, 129 (1861).
Laugier. — Sur la purification et la réduction des oxydes de titane et de cérium. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXXIX, 306 (1814).
Lecoq de Boisbaudran. — Spectres lumineux (Paris, 1874), 90.
Marignac. — Sur les poids atomiques du cérium, du lanthane et du didyme. *Arch. des sc. phys. et nat.*, VIII, 265 (1848). *Ann. de ch. et de phys.* [3], XXVII, 209. *Ann. der Chem.*, LXVIII, 212 et 258.
— Recherches sur le didyme et sur ses principales combinaisons. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVIII, 148 (1853).
— Recherches sur les formes cristallines et la composition chimique de divers sels. *Ann. des mines* [5], XV, 221 (1859).
— Sur quelques sels de cérium, de lanthane et de didyme. *Arch. des sc. phys. et nat.*, XLVI. 193 (1873).
Marx. — Sur la forme du sulfate céreux. *Schweigg. Journ. für Chem. und Phys.*, LII, 481 (1828).
Mayer. — Sur l'oxalate de cérum. *Chemical News*, II, XXVII (1860).
Mendelejew. — Sur la périodicité des éléments chimiques. *Ann. der Chem.*, VIII, suppl., 189 (1872).
— Le lanthane un nouveau métal. *Ann. de Poggend.*, XLVI, 648 (1839).
Mosander. — Sur le cérium. *Kongl. Sv. Vet. Akad. Handlingar*, 1826, 299.
— Notices sur le nouveau métal. *Ann. de Poggend.*, XLVI, 207 (1839).
— Sur le cérium et le lanthane. *Forhandlingar vid skandinaviska naturforskaremoteti*, Stockholm, 1842, 387. *Ann. de Poggend.*, LVI, 503. *Journ. für prakt. Chem.*, XXX, 276.
Nilson. — Recherches sur les sélénites. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], IX, 2, 1875.
— Recherches sur les chlorosels et azotites doubles de platine. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis*, 1877, n° 15.
— Sur les platinoiodo-azotites. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], X, 2, n° 16 (1879).
Nilson et Pettersson. — Sur la chaleur et le volume spécifiques des terres rares et de leurs sulfates. *Ofversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Forhandlingar*, 1880, n° 6, 45.

NORDENSKIÖLD. — Sur les formes cristallines des oxydes. *Ofversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1860, n° 9, 439. *Ann. de Poggend.*, CXIV, 618.
— La vraie composition de l'hydrofluocérite. *Ofversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1868, n° 6, 399.
— Sur la forme cristalline de la cérite. *Ofversigt af kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1873, n°s 7, 13.
ORDWAY. — Recherches sur les sels basiques solubles des sesquioxydes. *Sillim. Amer. Journ.*, XXVI, 197 (1858).
OTTO. — Sulfate céreux. *Ann. de Poggend.*, XL, 404 (1837).
PATTISON ET CLARKE. — Sur la séparation du cérium, du lanthane et du didyme. *Chemical News*, XVI, 259 (1867).
PERSOZ. — Sur l'ordre de tendance des oxydes pour les acides. *Ann. de chim. et de phys.*, LVIII. 202 (1835).
PETTERSSON. — Recherches sur les volumes moléculaires de quelques séries de sels isomorphes, II, *Acta Societ. Scientiar. Upsaliensis* [3], X, 2, 1876.
POPP. — Séparation du cérium, du lanthane et du didyme. *Ann. der Chemie*, CXXXI, 359 (1864).
RADOMINSKY. — Sur un phosphate naturel de cérium renfermant du fluor. *Bull. Soc. chim.*, [2], XXI, 293 (1874).
— Mémoire sur la production de la monazite et de la xenotime. *Bull. Soc. chim.* [2], XXIII, 175 (1875).
RAMMELSBERG. — Contributions à la connaissance des iodates et periodates. *Ann. de Poggend.*, XLIV, 557 (1838).
— Sur les bromates. *Ann. de Poggend.*, LV, 63 (1842).
— Sur la composition de la cérite. *Ann. de Poggend.*, CVII, 631 (1859).
— Sur les oxydes de cérium et les sulfates céreux-cériques. *Ann. de Poggend.*, CVIII, 40 (1859).
— Sur la forme des azotates doubles des oxydes de cérium et de didyme avec la magnésie. *Ann. de Poggend.*, CVIII, 435 (1859).
— Sur les hypophosphites. *Journ. of the chemicat Society*, XI, 9 (1873).
— Sur les poids atomiques des métaux de la cérite. *Deutsch. Gesellsch.*, VI, 84 (1873).
ROOD. — Sur le spectre de la solution de l'azotate et didyme. *Sitlim. Ann. Journ.* [2], XXXIV, 129 (1862).
SCHEERER. — Recherches sur l'allanite, l'orthite, la cérine et la gadolinite. *Ann. de Poggend.*, LI, 468 (1840).
— Recherches sur la gadolinite et l'allanite. *Ann. de Poggend.* LV I,, 479 (1842).
SCHEIBLER. — Recherches sur les tungstates. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXIII, 273 (1861).
SCHMIDT. — Séparation des oxydes de cérium du fer. *Ann. der Chem.*, LXXXIII, 329 (1852).
SELLA. — Sur le tungstate de didyme. *Zeitschr. für Krystallogr.*, III, 631 (1879).
SMITH W. FRENCH. — Sur le didyme et le lanthane. (Thèses). *Göttingen*, 1876.
SONNENSCHEIN. — Remarques sur quelques composés du cérium. *Deutsch. Gesellsch.*, III, 631 (1870).
SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets. *Arch. des sc. phys. et nat.* [2], LXIII, 57 (1878) et [3], IV, 93 (1880).
STAPFF. — Quelques observations sur les oxydes de cérium. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXIX, 257 (1860).
THALÉN. — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Acta Reg. Soc. Scienliar. Upsaliensis* [3], VI, 1868.
— Sur les spectres d'yttrium, d'erbium, de didyme et de lanthane. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, XII, n° 4 (1874).
— Sur les spectres brillants du didyme et du samarium. *Journ. de physique* [2], II, 446 (1883).
THOMSEN. — La chaleur de neutralisation des oxydes de lanthane, de cérium, de didyme, d'yttrium et d'erbium. *Deutsch. Gesellsch.*, VI, 31 (1873).
— La chaleur de dissolution des dithionates, des azotates et des sulfates. *Deutsch. Gesellsch.*, XI, 1021 (1878).
— *Themochemische Untersuchungen*, I, 372 (1882).
TOPSÖE. — Contribution à la connaissance cristallographique des sels des terres rares. *Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 5 (1874).
ULLIK. — Sur la préparation du silicium par l'électrolyse et sur un composé de cérium et silicium. *Sitzungsberichte der K. Akad. der Wissensch. Wien*, LII, 2 Abt., 115 (1865).
WALLROTH. — Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes. *Ofvers. af Kongl. Sv. Vet. Akad. Forhandlingar*, 1883, n° 3, 21.

WATTS. — Sur la phosphocérite, etc., et quelques observations sur la séparation du cérium, du lanthane et du didyme. *Journ. of the Chemical Society*, II, 131 (1849).

VAUQUELIN. — Sur un minéral appelé autrefois faux tungsten, aujourd'hui cérite, et dans lequel on a trouvé un métal nouveau. *Ann. de ch. et de phys.*, LIV, 28 (1805).

VERDET. — Recherches sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme. *Ann. de chim. et de phys.*, LII, 158 (1858).

WING. — Sur quelques sulfates doubles du groupe de cérium. *Sillim. Amer. Jour.* [2], XLIX. 356 (1870).

WINKLER. — Sur la séparation du lanthane et du didyme. *Journ. für prakt. Chem.*, XCV, 410 (1865).

WOLF. — Sur l'équivalent du cérium. *Sillim. Amer. Journ.* [2], XLVI, 53 (1868).

WÖHLER. — A la connaissance du cérium. *Ann. der Chem.*, CXLIV, 251 (1867).

WURTZ. — *Dictionnaire de chimie pure et appliquée.*

ZSCHIESCHE. — Le poids atomique du lanthane. *Journ fur prakt. Chem.*, CIV, 174 (1868).

— Quelques expériences sur les sels des bases de la cérite. *Journ. für prakt. Chem.*, CVII. 65 (1869).

# LE SAMARIUM

## ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

---

Équivalent : Sm = 75. Poids atomique : Sm = 150.

### § 1. — HISTORIQUE

En 1878, M. Delafontaine trouva que le didyme impur, extrait de la samarskite, présente des bandes d'absorption nouvelles, qu'il attribua à la présence d'un élément nouveau à équivalent supérieur à celui du didyme. Il appela ce corps *decipium*. Plus tard, M. Lecoq de Boisbaudran a extrait de la samarskite un oxyde à bandes d'absorption caractéristiques, qui était une base moins énergique que le didyme. Il l'appela oxyde de *samarium*. En 1880, M. Delafontaine publia ses recherches sur le décipium, dont il avait trouvé l'équivalent égal à 57 (l'oxyde supposé RO). Les sels étaient incolores. Peu après, M. Marignac a décrit ses recherches sur les oxydes qui accompagnent la terbine. Il avait trouvé deux oxydes, provisoirement nommés $Y\alpha$ et $Y\beta$. Le spectre de $Y\beta$ était le même que le spectre du samarium et l'équivalent maximum 49,8 assez différent de l'équivalent du décipium. Au surplus, les sels avaient une couleur jaune caractéristique. Dernièrement, M. Delafontaine a trouvé que son décipium de 1878 est composé de deux métaux différents. Pour l'un, caractérisé par le spectre d'absorption du samarium, et par le poids atomique 50,5, il adopte le nom de samarium, et pour l'autre, de poids atomique 57, qui ne possède pas de spectre d'absorption, il réserve le nom de décipium.

## § 2. — ÉQUIVALENT DU SAMARIUM

M. Cleve est parvenu à obtenir l'oxyde de samarium exempt de didyme et à équivalent constant. Il a trouvé l'équivalent 75 par la synthèse du sulfate à partir de l'oxyde. Ce nombre repose sur la supposition que la formule de l'oxyde de samarium est $Sm^2O^3$, ce qui résulte de la composition des composés du samarium.

## § 3. — CARACTÈRES SPECTRAUX

Le samarium est caractérisé par son spectre, qui a été examiné par M. Thalén. Il a enregistré les raies brillantes suivantes (1) :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Jaune | 5551,0 | 4 |
| | 5515,0 | 3,5 |
| | 5493,5 | 3,5 |
| | 5465,5 | 4 |
| | 5452,0 | 3,5 |
| | 5367,5 | 4 |
| Vert | 5340,5 | 4 |
| | 5320,0 | 4 |
| | 5282,0 | 4 |
| | 5271,0 | 3 |
| | 5251,0 | 4 |
| | 5200,0 | 3 |
| | 5174,5 | 4 |
| | 5121,5 | 4 large. |
| | 5117,0 | 3 |
| | 5071,0 | 4 |
| | 5052,5 | 4 |
| | 5044,0 | 3 large. |
| Bleu | 4919,0 | 4 |
| | 4910,5 | 4 |
| | 4883,5 | 3 |
| | 4847,0 | 4 |
| | 4841,0 | 3 large. |
| | 4815,0 | 3 |
| | 4785,0 | 4 |
| | 4782,5 | 4 |
| | 4759,5 | 3 |
| | 4745,0 | 4 |
| | 4728,0 | 3 |
| | 4703,5 | 3 |

(1) Une liste plus complète, comprenant aussi les raies plus faibles, sera publiée dans le *Ofversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1883.

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Bleu | 4673,5 | 4 |
| | 4668,5 | 4 |
| | 4648,5 | 4 |
| | 4642,0 | 4 |
| | 4626,5 | 4 |
| | 4615,0 | 4 |
| | 4593,0 | 4 |
| | 4581,0 | 4 |
| | 4567,0 | 4 |
| Indigo | 4544,0 | 4 |
| | 4537,5 | 4 |
| | 4524,0 | 4 |
| | 4522,5 | 4 |
| | 4519,5 | 4 |
| | 4511,0 | 4 |
| | 4498,0 | 4 |
| | 4477,5 | 4 |
| | 4466,5 | 2 |
| | 4457,5 | 4 |
| | 4454,0 | 3 |
| | 4452,5 | 3 |
| | 4433,5 | 2 large. |
| | 4424,5 | 2 |
| | 4420,5 | 4 large. |
| | 4390,0 | 3 |
| | 4347,0 | 4 |
| | 4318,5 | 4 |
| | 4296,5 | 4 |
| | 4280,0 | 4 |
| | 4256,5 | 4 |

Les solutions des sels de samarium sont caractérisées par un spectre d'absorption, qui a été étudié par MM. Lecoq de Boisbaudran, Soret et Thalén. Ils ont trouvé les bandes suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. d'après Lecoq. | d'après Soret. | d'après Thalén. |
|---|---|---|---|
| Jaune | 559 | 559 | 556-559 |
| | 551-500 | 500 | 501,5-497 |
| Bleu | 489 (indistincte). | » | » |
| | 486-474 | 480 (milieu) | 486-472 forte. |
| | 464-463 | 463,5 (milieu) | 466-460 forte. |
| | » | » | 445-437 pas forte. |
| Violet | 417 | 419-415 | 418,5-415 |
| | 400,75 | 408-406 (moins réfrangible que H très intense). | 409 (limite invisible) |
| Ultra-violet | » | 375-373 | » |
| | » | 364-360 | » |
| | » | 344 | » |

Dans la partie infra-rouge. M. Becquerel a trouvé deux raies très fortes, qui appartiennent au samarium. Leur longueur d'onde est 1145 et 1040.

## COMPOSÉS DU SAMARIUM

### § 4. — OXYDE DE SAMARIUM ($Sm^2O^3$ ou $Sm^2O^3$)

Il forme une poudre blanc terreux, avec une teinte jaune à peine perceptible. Il est très soluble dans les acides, même après une très forte calcination. Dans le traitement des oxydes de la cérite, cet oxyde suit l'oxyde de didyme, dont il peut être séparé, quoique avec beaucoup de difficulté, par des précipitations partielles et répétées avec de l'ammoniaque. Il se précipite avant l'oxyde de didyme. En même temps que la samarine se séparent de la terbine et de l'oxyde Yα ou décipine. Pour la séparer de ces derniers oxydes, il faut la précipiter à diverses reprises par du sulfate de potassium. Au début, on emploie des solutions neutres contenant environ 2 pour 100 des oxydes, plus tard des solutions à 1/2 pour 100 seulement. Lorsque l'équivalent de l'oxyde, resté dans la solution, est le même que celui de la terre précipitée, on peut admettre que celle-ci est pure, pourvu qu'elle ne présente plus les raies du didyme.

L'*hydrate de samarium* est un précipité gélatineux insoluble dans les alcalis.

### § 5. — CHLORURE DE SAMARIUM ($Sm^2Cl^3,12HO$ ou $SmCl^3,6H^2O$)

Il cristallise en grandes tables jaunes et déliquescentes.

### § 6. — CHLOROPLATINATE DE SAMARIUM ($Sm^2Cl^3 2PtCl^2,21HO$ ou $SmCl^3,PtCl^4,10^{1/2}H^2O$)

Par l'évaporation sur l'acide sulfurique d'une solution du chlorure de samarium avec du bichlorure de platine, on obtient des prismes allongés, couleur orange foncé. Il est déliquescent et fort soluble.

### § 7. — PLATINOCYANURE DE SAMARIUM ($Sm^2 3C^2Az,3PtC^2Az,18HO$ ou $Sm^2Pt^3(CAz)^{12}18H^2O$)

Il a été obtenu par la double décomposition entre le sulfate de samarium et le platinocyanure de baryum. Il cristallise en beaux prismes jaunes avec un reflet bleuâtre. Le sel est inaltérable à l'air et perd à 110 degrés 14 équiv. HO.

§ 8. — AZOTATE DE SAMARIUM ($Sm^2O^33AzO^5,12HO$ ou $Sm3AzO^3,6H^2O$)

Il cristallise sur l'acide sulfurique en prismes déliquescents, couleur paille.

§ 9. — SULFATE DE SAMARIUM ($Sm^2O^33SO^3,8HO$ ou $Sm^23SO^4,8H^2O$)

On l'obtient en cristaux jaunes par l'évaporation au bain-marie de la solution d'azotate de samarium avec de l'acide sulfurique. Il est moins soluble dans l'eau que le sulfate de didyme.

§ 10. — SULFATE DE SAMARIUM ET DE POTASSIUM ($2Sm^2O^33SO^3,9KOSO^3,3HO$ ou $Sm^4K^{18}15SO^4,3H^2O$)

Il a été obtenu comme une poudre blanche en mélangeant des solutions d'acétate de samarium et de sulfate de potassium. Il est très peu soluble dans une solution concentrée de sulfate de potassium.

§ 11. — SULFATE DE SAMARIUM ET D'AMMONIUM ($Sm^2O^33SO^3,AzH^4OSO^3,8HO$ ou $SmAzH^42SO^4,4H^2O$)

Il cristallise d'une solution contenant un excès de sulfate d'ammonium en petits cristaux jaunes, qui perdent à 110 degrés 6 équiv. HO.

§ 12. — SÉLÉNITE DE SAMARIUM ($Sm^2O^34SeO^2,5HO$ ou $Sm^2O^34SeO^2,5H^2O$)

On obtient ce sel, dont la composition caractérise fort bien un oxyde $R^2O^3$, par l'addition d'une solution d'acide sélénieux à la solution d'acétate de samarium. Il se forme d'abord un précipité volumineux, qui se change bientôt en aiguilles microscopiques. Chauffé à 110 degrés, le sel perd 3 équiv. HO.

§ 13. — SÉLÉNIATE DE SAMARIUM ($Sm^2O^33SeO^3,8HO$ ou $Sm^23SeO^4,8H^2O$)

Il ressemble au sulfate, mais est plus soluble.

§ 14. — ACÉTATE DE SAMARIUM ($Sm^2O^33C^4H^3O^3,8HO$ ou $Sm3C^2H^3O^2,4H^2O$)

Il cristallise en prismes courts, assez solubles, d'une couleur jaune.

### § 15. — OXALATE DE SAMARIUM ($Sm^2O^3 3C^2O^3,10HO$ ou $Sm^2 3C^2O^4,10H^2O$)

Par l'addition d'une solution d'acide oxalique aux solutions des sels de samarium, on obtient, selon les circonstances, un précipité blanc caséeux, visqueux ou cristallin. Il perd par dessiccation à 110 degrés 6 équiv. HO.

### CARACTÈRES DES SELS DE SAMARIUM

Les sels de samarium sont caractérisés par leur couleur jaune et par leur spectre d'absorption. Les sels solubles ont une saveur sucrée. Ils paraissent se comporter aux réactifs comme les sels de didyme. Par l'addition d'ammoniaque aux solutions des sels de didyme et de samarium, l'hydrate du dernier métal se précipite le premier.

## BIBLIOGRAPHIE


BECQUEREL. — Mémoire sur l'étude des radiations infra-rouges au moyen des phénomènes de phosphorescence. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXX, 5 (1883).

CLEVE. — Sur le samarium et ses composés. *Journ. of the chemical Society*, 1883, 362.

DELAFONTAINE. — Sur le décipium, métal nouveau de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXVII, 632 (1878).

— Remarques sur les métaux nouveaux de la gadolinite et de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXX, 221 (1880).

— Sur le décipium et ses principaux composés. *Arch. des sc. phys. et nat.* [3], III, 250 (1880).

— Sur le décipium et le samarium. *Comptes rendus*, XCIII, 63 (1881).

LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Nouvelles raies spectrales observées dans les substances extraites de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 322 (1879).

— Recherches sur le samarium, radical d'une terre nouvelle, extrait de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXIX, 212 (1879).

MARIGNAC. — Sur les terres de la samarskite. *Arch. des sc. phys. et nat.* [3], III, 413 (1880).

SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets. *Arch. des sc. phys. et nat.* [3], IV, 261 (1880).

THALÉN. — Sur les spectres brillants du didyme et du samarium. *Journ. de physique* [2], II, 446 (1883).

# DÉCIPIUM ET TERBIUM

PAR

P.-T. CLEVE
Professeur à l'Université d'Upsale (Suède).

---

Des trois oxydes que M. Mosander avait trouvés, en 1883, dans l'yttria, il en nomma un, dont les sels étaient incolores, *terre d'erbine*. Cet oxyde était du reste caractérisé par sa couleur jaune, par la propriété de son sulfate de former avec le sulfate de potassium un sel peu soluble. De toutes les terres de l'yttria, l'erbine était la base la plus faible. Plus tard, M. Berlin, ayant trouvé dans l'yttria seulement deux oxydes, appela celui de ces deux oxydes qui était le moins basique : *erbine*, bien que la couleur rose de ces sels fût un caractère de la terbine de Mosander. Depuis, on a pris l'habitude d'admettre le nom d'erbine pour l'oxyde à sels rouges. M. Delafontaine a toujours maintenu l'existence de la troisième terre de Mosander comme oxyde distinct, malgré les recherches de MM. Berlin, Bahr et Bunsen et Cleve.

En 1878, M. Lawrence Smith trouva dans la samarskite de la Caroline du Nord un oxyde, dont il appela le métal *mosandrum*. Immédiatement après, M. Marignac annonçait que l'oxyde de mosandrum était en effet probablement le troisième oxyde de Mosander, et qu'il devait porter le nom de terbine. M. Delafontaine a aussi déclaré que le mosandrum était le troisième métal de Mosander. Il reste toujours quelques doutes sur ce point, parce que l'erbine de Mosander doit être une base plus faible que sa terbine, c'est-à-dire l'erbine de nos jours. En tous cas, l'oxyde dont M. Delafontaine a maintenu l'existence et que M. Smith a appelé l'oxyde de mosandrum, a reçu le nom de terbine. Il n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté, mais il est caractérisé par son équivalent ($Tb = 73,5$ env., l'oxyde étant $Tb^2O^3$), par sa couleur jaune et par ses sels incolores sans spectre d'absorption. Le spectre d'émission a été étudié par MM. Roscoë et Schuster, mais les raies assignées par ces savants au terbium sont en grand nombre dues au didyme et au samarium. Il est aussi probable que plusieurs de ces lignes appartiennent au décipium.

Il est donc pour le moment impossible de discerner quelles raies sont en vérité dues au terbium, et pour cette raison nous ne croyons pas qu'il soit

nécessaire de reproduire ici la liste qui en a été dressée par MM. Roscoë et Schuster.

Nous avons déjà, à l'article *Samarium*, mentionné que M. Delafontaine a appelé *décipium* d'abord un mélange de samarium et d'un autre métal, mais qu'il a plus tard réservé le nom de décipium pour ce dernier métal, dont l'équivalent maximum a été trouvé égal à 57 (ou 85,5, si son oxyde est $R^2O^3$). Il paraît probable que c'est le même métal que M. Marignac a nommé $Y\alpha$. Il donne des sels incolores sans spectre d'absorption dans la partie visible. On ne l'a pas encore obtenu à l'état de pureté et on n'en connaît pas encore les caractères chimiques.

D'après M. Soret, le $Y\alpha$ donne dans la partie ultra-violette du spectre une bande d'absorption, commençant à $\lambda$ 280 et allant jusqu'à $\lambda$ 245. La terbine présente dans la partie ultra-violette une bande d'absorption à partir de $\lambda$ 231.

## BIBLIOGRAPHIE

DELAFONTAINE. — Matériaux pour servir à l'histoire des métaux de la cérite et de la gadolinite, II. *Arch. des sc. phys. et nat.*, XXII, 30 (1865).
— Sur le mosandrum de M. Lawrence Smith. *Comptes rendus*, LXXXVII, 600 (1878).
— Sur le décipium, métal nouveau de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXVII, 632 (1878).
— Sur le terbium et ses composés et sur l'existence probable d'un nouveau métal. *Arch. sc. phys. et nat.*, LXI, 273 (1878).
— Sur le décipium et ses principaux composés. *Arch. sc. phys. et nat.* [3], III, 250 (1880).
MARIGNAC. — Observation sur la découverte, annoncée par M. L. Smith, d'une nouvelle terre appartenant au groupe du cérium. *Comptes rendus*, LXXXVII, 281 (1878).
— Sur les terres de la gadolinite. *Arch. sc. phys. et nat.*, LXI, 283 (1878).
— Sur les terres de la samarskite. *Arch. sc. phys. et nat.* [3], III, 413 (1880).
ROSCOË. — Sur quelques métaux à terre de la samarskite. *Deutsch. Gesellsch.*, XV, 1274 (1882).
ROSCOË ET SCHUSTER. — Sur le spectre de terbium. *Deutsch. Gesellsch.*, XV, 1280 (1882).
SMITH LAWRENCE. — Mosandrum, un nouvel élément. *Comptes rendus*, LXXXVII, 146 (1878).
— Note au sujet de l'élément appelé mosandrum. *Comptes rendus*, LXXXVII, 831 (1878).

# L'YTTRIUM

## ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède).

---

Équivalent : Y = 44,5. Poids atomique : Y = 89.

### § 1. — HISTORIQUE

Dans un minéral noir, que M. Arrhenius avait trouvé en 1788 à Ytterby, près Stockholm, et qu'on a appelée plus tard gadolinite, Gadolin découvrit en 1794 une terre nouvelle, qu'on a appelée yttria, du lieu de provenance. Après la découverte de la glucine, Ekeberg, chimiste à Upsale, réexamina le minéral d'Ytterby, et y trouva de la glucine en même temps qu'il constata la différence de la glucine et de l'yttria. Par la même occasion, il trouva l'yttria dans un autre minéral noir d'Ytterby, l'yttrotantalite, où elle est combinée avec l'acide tantalique, découvert par lui.

Plus tard, Berzelius trouva dans l'yttria l'oxyde de cérium. Après que M. Berlin eut examiné les caractères chimiques et les composés de l'yttria, regardée à cette époque comme un composé homogène, M. Scheerer publia, en 1842, quelques observations sur la couleur de l'yttria. Cela donna à Mosander l'occasion de publier les résultats de ses recherches sur l'yttria, qui l'avaient occupé durant plusieurs années. Par des précipitations réitérées et partielles des solutions d'yttria, soit par l'ammoniaque, soit par de l'oxalate acide de potasse, il était parvenu à scinder l'yttria en trois oxydes différents. Il les appella *yttria, terbine* et *erbine*, noms tous dérivés d'Ytterby, où l'on avait trouvé la gadolinite. De ces trois oxydes, l'yttria était la base la plus énergique, et l'erbine la plus faible. Les sels de l'yttria et de l'erbine étaient incolores, mais

ceux de terbine colorés en rouge. L'erbine était colorée en jaune, et son sulfate donna un sel double peu soluble avec le sulfate de potassium.

Mosander ne publia plus rien sur ces oxydes, et, en 1860, M. Berlin essaya de les séparer. Il se servit le premier de la méthode, depuis tant de fois employée, de décomposition des azotates par la chaleur en reprenant ensuite le résidu par l'eau. Il réussit par cette méthode à séparer l'yttria brute en deux fractions extrêmes. La terre, dont l'équivalent était le plus élevé (RO = 62), fut identifiée par lui avec l'erbine de Mosander, bien que cette terre, d'après Mosander, donnât des sels incolores, tandis que celle de Berlin en donnait de rouges comme la terbine de Mosander. De là une confusion. Tous les auteurs suivants ont adopté le nom d'erbine pour l'oxyde à sels rouges. L'autre fraction extrême, Berlin la regarda comme l'yttria pure, d'équivalent 37,85 (l'oxyde étant RO, ou 44,78, le second oxyde étant $R^2O^3$). Il pouvait diviser toutes les fractions intermédiaires en erbine et en yttria, et ne pouvait trouver le troisième oxyde de Mosander. Quelques années plus tard, M. Popp a maintenu que l'yttria était homogène, et M. Delafontaine que l'yttria contenait les trois oxydes de Mosander.

En 1866, parut le travail classique de Bahr et Bunsen. Ces savants se servirent de la même méthode que Berlin, mais avec une modification. Lorsqu'on chauffe les azotates des terres de l'yttria, on obtient par le refroidissement de la masse, un peu après que le dégagement des vapeurs rouges est commencé, un verre transparent, qui, dissous dans l'eau bouillante, donne une solution parfaitement claire. Par refroidissement de la solution, on obtient des cristaux de sels basiques. Si l'on pousse davantage la décomposition, on obtient une masse pâteuse, qui est en partie insoluble. Bahr et Bunsen essayèrent la séparation à l'aide de la cristallisation des azotates basiques solubles, et par des opérations réitérées, ils arrivèrent à deux fractions extrêmes : l'yttria à équivalent 38,9, et l'erbine (de Berlin) à équivalent 64,3 et à sels rouges. Ils n'ont pas obtenu la troisième terre de Mosander. Ils ont décrit en détail le spectre d'absorption de l'erbine, découvert par Bahr en 1862, et aussi le spectre curieux que donne l'erbine, lorsqu'on la chauffe avec du borax au bec de Bunsen, spectre des bandes lumineuses correspondant exactement aux bandes noires du spectre d'absorption.

MM. Bahr et Bunsen avaient examiné seulement un nombre limité de composés d'yttria et d'erbia. L'examen des sels de ces oxydes fut, pour MM. Cleve et Höglund, en 1873, le but principal de leurs recherches. Ils ne réussirent pas à trouver la troisième terre de Mosander. Ils trouvèrent une ressemblance presque complète entre les sels d'yttria et d'erbia. Les derniers avaient seulement une couleur rouge, tandis que les premiers étaient incolores. L'équivalent trouvé pour l'yttria était 37,85 et l'équivalent de l'erbine 64,85 (les oxydes étant RO). Cependant M. Delafontaine défendait l'existence de la terbine, caractérisée par la faible solubilité de son sulfate double potassique et par l'équivalent 47,7.

En 1878, MM. Lawrence Smith, Marignac et Delafontaine trouvèrent, chacun de son côté, dans la samarskite, la troisième terre, dont M. Delafontaine avait toujours maintenu l'existence, et qui, depuis, a été nommée la terbine. Mais, en même temps, MM. Marignac et Delafontaine trouvaient des raisons pour admettre dans l'yttria encore d'autres oxydes.

Ainsi M. Delafontaine croyait qu'il se trouve, dans les fractions intermédiaires

entre l'yttria et la terbine, un oxyde qu'il appela *philippine*, d'équivalent 45 à 48,5 (RO) caractérisé surtout par une bande d'absorption dans la partie bleue du spectre (longeur d'onde 450) et par son formiate, qui forme des cristaux nets. Plus tard, il reconnut que la philippine ne possède pas de spectre d'absorption, et que la bande 450 appartient à un oxyde noté par M. Soret $x$, et appelé par M. Cleve holmine. Au surplus, il trouva l'équivalent plus élevé qu'il n'avait supposé (49-50). Dernièrement M. Roscoë a prouvé que la philippine n'est qu'un mélange d'yttria et de terbine.

M. Marignac avait, pendant ses recherches sur la terbine, trouvé un oxyde jaune, caractérisé d'après M. Soret par un spectre tout particulier. M. Soret le désigna par $x$.

Pour examiner la philippine de M. Delafontaine, Marignac soumit l'erbine au traitement de son azotate par la chaleur, d'après la méthode de Berlin, c'est-à-dire en chauffant l'azotate jusqu'à une décomposition telle, qu'il se forme au traitement par l'eau des sels basiques insolubles. Il trouva alors que l'erbine, jusqu'à cette époque admise comme un corps homogène, était susceptible de se scinder. Il réussit à séparer un nouvel oxyde blanc à sels incolores, appelé l'*ytterbine*. Lorsque plus tard, en 1879, M. Nilson, en possession d'une quantité considérable d'erbine, répéta les opérations de M. Marignac, il trouva une nouvelle terre, la *scandine*.

M. Cleve, de son côté, essaya d'isoler la vraie erbine, l'oxyde à spectre d'absorption, et il trouva, avec l'aide de M. Thalén, que le reste de l'erbine, l'ytterbine et la scandine étant séparées, pouvait être scindé en trois oxydes, qu'il appela *thuline*, *erbine* et *holmine*.

Peu après, M. Soret prouva que l'holmine de M. Cleve n'était que son $x$, les deux oxydes ayant les mêmes spectres. Il avait aussi déjà remarqué que la bande d'absorption de la thuline n'appartenait pas à l'erbine.

Par ces recherches laborieuses, il était alors prouvé que l'ancienne yttria était un mélange très complexe d'*yttria vraie*, de *terbine*, d'*holmine*, d'*erbine vraie*, de *thuline*, d'*ytterbine* et de *scandine*, sans y compter la *samarine* et la *décipine*, que nous avons déjà traitées. Parmi ces oxydes, on ne connaît pas à présent à l'état de pureté la terbine, l'holmine, la thuline et la décipine.

## § 2. — ÉTAT NATUREL

L'yttria, qui se trouve dans la nature en plus grande abondance que les terres du même groupe, se rencontre dans un grand nombre de minéraux rares, les silicates de gadolinite et d'orthite, l'eudialyte, le silicotitanate de keilhauite, les tantalates et niobates d'euxénite, l'yttrotantale, la samarskite et la fergusonite, le phosphate de xénotime.

## § 3. — EXTRACTION

Parmi les minéraux contenant de l'yttria, on se sert généralement pour la

préparation des terres d'yttria de la gadolinite et de l'euxénite ou de la samarskite.

La gadolinite renferme 45 à 50 pour 100 de terres de l'yttria. Elle est facilement décomposée par l'acide chlorhydrique. On chauffe le minéral porphyrisé avec un mélange des acides chlorhydrique et azotique, on évapore à siccité et on reprend le résidu par l'eau. On précipite la solution filtrée avec de l'acide oxalique. Il se forme ainsi un précipité abondant d'oxalates des terres de l'yttria et de la cérite. Dans la solution restent de l'alumine, de la glucine et du fer. On calcine les oxalates et on précipite la solution des oxydes restants dans l'acide azotique étendu, par un excès de sulfate de potassium. Les oxydes de la cérite se séparent alors comme sels doubles. On précipite la solution, séparée des sulfates doubles, avec de l'acide oxalique et l'on obtient ainsi des oxalates doubles des oxydes d'yttria et de potassium. On calcine le précipité et on soumet le résidu à des lavages à l'eau chaude, qui dissout du carbonate de potasse, formé pendant la calcination. — La précipitation avec du sulfate de potassium doit être effectuée à la température ordinaire. Si l'on chauffe beaucoup, les oxydes d'yttria se séparent comme sels doubles. Du reste on doit répéter l'opération à quelques reprises, parce que la séparation n'est jamais complète.

Pour la décomposition de la samarskite et de l'euxénite, il faut fondre dans une capsule de platine les minéraux bien porphyrisés avec quatre fois leur poids de bisulfate de potassium. Après le refroidissement, on réduit la masse fondue en poudre et on la traite avec de l'eau froide à extraction complète. On ajoute de l'ammoniaque en excès et on lave le précipité, qu'on dissout plus tard dans l'acide azotique. On chauffe la solution et on la tient en ébullition pendant un temps considérable. Les acides du niobium et du tantale se séparent alors. Lorsqu'on n'obtient plus de ces acides, on précipite avec de l'acide oxalique. On lave les oxalates et on les calcine après dessiccation. Lorsqu'on dissout les oxydes, ainsi obtenus et débarrassés de la potasse par des lavages à l'eau, on obtient une solution contenant des oxydes d'yttria, de la cérite et de la thorine. On évapore à siccité et on chauffe le résidu jusqu'à commencement de dégagement de vapeurs rouges. En reprenant par l'eau on obtient des sels basiques de cérium et de thorium à l'état insoluble. On peut ensuite précipiter la solution avec de l'acide oxalique et on obtient ainsi, après calcination, de l'yttria contenant du lanthane et du didyme, qu'on peut soumettre aux opérations décrites dans la suite. On peut aussi séparer immédiatement ces oxydes par du sulfate de potassium.

Pour la séparation des terres de l'yttria brute on évapore les solutions dans l'acide azotique à siccité et on chauffe le résidu jusqu'à dégagement des vapeurs rouges abondantes. On obtient vers la fin une masse pâteuse, qu'on traite, après le refroidissement, par l'eau. Il se sépare des sels basiques insolubles et il reste une grande partie des terres dans la solution. On répète le traitement décrit avec ces deux parties et on obtient ainsi des séries de fractions. Dans les parties séparées comme sels basiques se concentrent les terres à spectre d'absorption, l'ytterbine et la scandine. Dans les dernières fractions, on obtient de l'yttria, du lanthane et du didyme, si les oxydes en contenaient. C'est une opération très longue et très laborieuse, qui ne donne que très peu de terres pures et beaucoup de fractions intermédiaires. Il est nécessaire d'examiner de temps en temps

l'équivalent des fractions et de suivre le progrès de la séparation avec le spectroscope. La scandine, qui ne se trouve qu'en quantités très faibles, se sépare la première ; après viennent l'ytterbine, la thuline, l'erbine et l'holmine. Les solutions qui ne présentent plus les bandes d'absorption des trois dernières terres contiennent généralement du didyme, du lanthane, du samarium, du décipium, du terbium et beaucoup d'yttrium. On les traite par le sulfate de potassium et on obtient ainsi sous forme de sulfate double les oxydes des quatre premiers métaux, contenant beaucoup de terbine et de l'yttria. On les traite comme il a été dit à propos du samarium. On transforme les oxydes restant dans la solution en oxalates, en oxydes et en azotates, et on soumet la solution chauffée, contenant un excès d'acide azotique, aux précipitations avec de l'acide oxalique en quantité insuffisante pour précipitation complète. On obtient ainsi vers la fin des fractions, qui donnent par calcination des oxydes jaunes de l'équivalent plus élevé et riches en terbine, et d'un autre côté des fractions à équivalent moins élevé et contenant de l'yttria. Il faut répéter ces opérations bien des fois. La terbine se sépare la première et l'yttria se précipite la dernière. Pour l'épuration de la terbine on la dissout dans l'acide formique bouillant et étendu. Il se sépare alors du formiate impur de terbine. Bien que l'yttria paraisse se trouver en abondance dans les terres brutes, il est cependant très difficile de l'obtenir à l'état de pureté parfaite et le rendement est toujours faible. Cela tient peut-être à la présence d'un oxyde intermédiaire entre l'yttria et la terbine, mais pour le moment on ne peut rien affirmer. Pour prouver la présence ou l'absence d'un tel oxyde, il reste à préparer la terbine à l'état de pureté et à étudier ses caractères, qu'on ne connaît pas actuellement.

M. Auer von Welsbach a proposé une nouvelle méthode pour la séparation. Au lieu de décomposer les azotates par fusion et de diviser ainsi les matériaux en sels basiques et sels neutres, il chauffe la solution neutre des azotates et ajoute à la solution bouillante des oxydes en suspension dans l'eau. Il se forme alors des sels basiques peu solubles comme dans le procédé décrit.

## § 4. — CARACTÈRES SPECTRAUX

M. Thalén a examiné en 1873 le spectre brillant de l'yttrium. Il a trouvé les raies suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| — | — | — |
| Rouge | 6613,0 | 3 |
| | 6434,5 | 2 |
| | 6313,0 | 6 |
| | 6296,0 | 6 |
| | 6273,0 | 6 |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| — | — | — |
| Orange | 6236,0 | 5 |
| | 6221,5 | 5 |
| | 6217,5 | 4 |
| | 6206,0 | 6 |
| | 6199,2 | 4 |
| | 6190,5 | 1 |
| | 6181,0 | 3 |
| | 6163,5 | 2 |
| | 6149,0 | 2 |
| | 6137,0 | 6 |
| | 6131,0 | 1 |
| | 6126,0 | 6 |
| | 6114,0 | 5 |
| | 6106,5 | 5 |
| | 6095,0 | 5 |
| | 6088,0 | 5 |
| | 6071,0 | 5 large. |
| | 6053,0 | 5 |
| | 6036,0 | 4 |
| | 6022,5 | 6 |
| | 6018,5 | 3 |
| | 6008,5 | 6 |
| | 6002,5 | 2 |
| | 5986,5 | 1 |
| | 5970,5 | 1 |
| Jaune | 5774,0 | 4 |
| | 5742,5 | 5 |
| | 5727,5 | 4 |
| | 5705,5 | 6 |
| | 5674,0 | 6 |
| | 5662,0 | 1 |
| | 5647,0 | 5 |
| | 5643,0 | 5 |
| | 5629,0 | 3 |
| | 5604,5 | 3 |
| | 5580,5 | 2 |
| | 5576,0 | 3 |
| | 5566,5 | 5 |
| | 5555,5 | 5 |
| | 5544,5 | 3 |
| | 5543,0 | 3 |
| | 5526,5 | 2 |
| | 5520,0 | 3 |
| | 5512,0 | 6 |
| | 5509,0 | 2 |
| | 5502,5 | 4 |
| | 5496,0 | 1 |
| | 5479,5 | 3 |
| | 5473,0 | 3 |
| | 5468,0 | 6 |
| | 5466,0 | 2 |
| | 5437,0 | 4 |
| | 5423,5 | 5 |
| | 5416,0 | 6 |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Vert | 5402,0 | 1 |
| | 5379,0 | 5 |
| | 5320,0 | 5 |
| | 5288,0 | 4 |
| | 5239,5 | 4 |
| | 5205,0 | 1 |
| | 5199,5 | 1 |
| | 5195,5 | 4 |
| | 5134,5 | 4 |
| | 5122,5 | 2 |
| | 5118,0 | 3 |
| | 5087,5 | 1 |
| | 4981,5 | 4 |
| | 4973,0 | 6 |
| Bleu | 4899,5 | 1 |
| | 4881,0 | 1 |
| | 4859,0 | 5 |
| | 4854,0 | 1 |
| | 4852,0 | 5 |
| | 4844,0 | 5 |
| | 4838,5 | 5 |
| | 4822,0 | 4 |
| | 4799,0 | 5 |
| | 4785,8 | 3 |
| | 4760,5 | 4 |
| | 4751,0 | 4 |
| | 4732,0 | 6 |
| | 4728,0 | 5 |
| | 4681,5 | 4 |
| | 4673,5 | 3 |
| | 4657,5 | 6 |
| | 4643,0 | 2 |
| Indigo | 4526,5 | 3 |
| | 4505,0 | 4 |
| | 4486,0 | 5 |
| | 4464,5 | 6 |
| | 4422,0 | 2 |
| | 4397,0 | 4 |
| | 4374,0 | 1 |
| | 4359,0 | 5 |
| | 4309,0 | 1 |
| Violet | 4236,5 | 4 |
| | 4176,5 | 2 |
| | 4167,0 | 3 |
| | 4142,5 | 4 |
| | 4127,0 | 4 |
| | 4102,5 | 5 |

Les solutions des sels d'yttrium ne présentent aucun phénomène d'absorption dans la partie visible du spectre, mais dans la partie ultra-violette M. Soret indique une bande d'absorption entre les longueurs d'onde 275 et 227.

La solution du chlorure d'yttrium présente une fluorescence très légère, d'une couleur indécise (Soret).

## § 5. — ÉQUIVALENT

La constitution de beaucoup de composés de l'yttria et l'isomorphisme de l'yttrium avec le didyme prouvent que l'yttria a pour formule $Y^2O^3$. Les déterminations de l'équivalent ont été réalisées par l'analyse de l'oxalate. Berlin a ainsi trouvé, en 1860, le nombre 44,775 et Delafontaine 43,695. Bahr et Bunsen ont dosé la quantité de sulfate formé par un certain poids d'yttria avec de l'acide sulfurique. Ils ont ainsi trouvé les nombres 46,2 et 46,35. Cleve a obtenu par la même manière, en 1873, la moyenne 44,775, et plus tard, en 1882, le nombre 44,5. Il n'était pas possible d'obtenir un équivalent plus bas par des fractionnements réitérés avec de l'acide oxalique. Au surplus, ce nombre a été trouvé constant pour les diverses fractions, dans lesquelles on avait divisé l'yttria.

## § 6. — OXYDE D'YTTRIUM OU YTTRIA

*Oxyde anhydre* ($Y^2O^3$ ou $Y^2O^3$). — On l'obtient par la calcination de l'oxalate, de l'hydrate et de plusieurs sels. C'est une poudre blanche de densité 5,028 à 5,046, infusible et inaltérable par la chaleur, irréductible. Chaleur spécifique, 0,1026 (Nilson et Pettersson). Les acides la dissolvent avec facilité en donnant des sels incolores d'yttria. L'oxyde ne s'unit pas directement à l'eau.

Lorsqu'on chauffe l'oxyde avec du borax dans un four à porcelaine, on obtient une masse qui, traitée avec de l'acide chlorhydrique, laisse une poudre cristalline, composée d'aiguilles brillantes et microscopiques, presque insolubles dans les acides.

*Hydrate d'yttria.* — On l'obtient, comme un précipité gélatineux et blanc, par l'addition des alcalis aux sels d'yttria. Il attire l'acide carbonique de l'air et il se dissout avec dégagement d'ammoniaque dans les solutions de sels ammoniacaux. La chaleur de neutralisation est, d'après M. Thomsen, pour l'acide sulfurique 37,605 cal. et pour l'acide chlorhydrique 35,355 cal.

## § 7. — SULFURE D'YTTRIUM

Par la calcination de l'yttria dans un courant d'hydrogène saturé de sulfure de carbone, on obtient une masse grisâtre, contenant du sulfure d'yttria. Lorsqu'on chauffe le chlorure anhydre dans un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient une masse jaune, qui donne de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on l'humecte d'eau. C'est probablement un sulfochlorure.

### § 8. — CHLORURE D'YTTRIUM

*Sel anhydre* ($Y^2Cl^3$ ou $YCl^3$). — On l'obtient par l'évaporation d'une solution d'yttria dans l'acide chlorhydrique, mélangée de sel ammoniac. Par la fusion du résidu, on obtient une masse blanche de prismes aplatis. Il n'est pas volatil.

*Sel cristallisé* ($Y^2Cl^3,12HO$ ou $YCl^3,6H^2O$). — D'une solution sirupeuse, on obtient de grands prismes déliquescents. Chauffé, le sel dégage de l'acide chlorhydrique et laisse, lorsqu'on traite le résidu par l'eau, une poudre blanche d'un oxychlorure.

### § 9. — CHLORURES DOUBLES

*Chloroplatinate d'yttrium* ($2Y^2Cl^3,5PtCl^2,51HO$ ou $4YCl^3,5PtCl^4,51H^2O$). — Il se forme par l'évaporation spontanée et cristallise en grands cristaux, bien formés, d'un jaune-orange foncé, très déliquescents. Par dessiccation sur l'acide sulfurique le sel perd 18 HO (Cleve, Nilson).

*Chloroplatinite d'yttrium* ($Y^2Cl^3,3PtCl,24HO$ ou $2YCl^3,3PtCl^2,24H^2O$). — Il forme des prismes obliques, rouges, déliquescents, perdant 10 équiv. HO à 100 (Nilson).

*Chlorostannate d'yttrium* ($Y^2Cl^3,2SnCl^2,16HO$ ou $YCl^3,SnCl^4,8H^2O$). — Il forme des cristaux volumineux et déliquescents (Cleve).

*Chloraurate d'yttrium* ($Y^2Cl^3,2AuCl^3,32HO$ ou $YCl^3,2AuCl^3,16H^2O$). — Ce sel double forme de grands cristaux, très solubles, perdant sur l'acide sulfurique 10 équiv. HO (Cleve).

*Chlorure d'yttrium* et *cyanure de mercure* ($Y^2Cl^3,6HgC^2Az,16HO$ ou $YCl^3,3Hg(CAz)^2,8H^2O$). — Il forme de petites aiguilles (Alén).

### § 10. — BROMURE D'YTTRIUM ($Y^2Br^3,18HO$ ou $YBr^3,9H^2O$)

Par l'évaporation de la solution de l'yttria dans l'acide bromhydrique, on obtient des prismes déliquescents, aisément solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

### § 11. — IODURE D'YTTRIUM

Il forme des aiguilles minces, très déliquescentes, qui se colorent en brun à l'air.

### § 12. — FLUORURE D'YTTRIUM ($Y^2Fl^3,HO$ ou $2\,YFl^3,H^2O$)

L'acide fluorhydrique donne avec les sels d'yttria un précipité transparent et amorphe, peu soluble dans l'eau et dans les acides étendus. L'acide hydrofluosilicique dissout aisément l'hydrate d'yttria. La solution dépose bientôt une gelée, probablement du fluorure impur.

### § 13. — CARBURE D'YTTRIUM

Il a été obtenu par M. Delafontaine de la même façon que le carbure de cérium, auquel il ressemble.

### § 14. — CYANURE D'YTTRIUM

On connaît les sels doubles suivants :

*Ferrocyanure d'yttrium et de potassium* ($Y^23C^2Az, KC^2Az, 2\,FeC^2Az, 4\,HO$ ou $YK(CAz)^6Fe, 2\,H^2O$). — Il forme un précipité blanc verdâtre, qu'on obtient par l'addition du ferrocyanure de potassium à la solution de l'azotate d'yttrium (Cleve).

*Cobalticyanure d'yttrium* ($Y^23C^2Az, Co^23C^2Az, 5HO$ ou $Y(CAz)^6Co, 2\,^1/_2H^2O$). — Le cobalticyanure de potassium ne produit aucun précipité avec l'azotate d'yttrium, mais par l'addition d'alcool on obtient un précipité blanc et amorphe (Cleve).

*Platinocyanure d'yttrium* ($Y^23C^2Az, 3\,PtC^2Az, 21\,HO$ ou $Y^2(CAz)^{12}Pt^3, 21\,H^2O$). — Il se dépose d'une solution incolore en cristaux volumineux d'une beauté extraordinaire. Les cristaux sont rouge-cerise, avec un reflet vert métallique et violet. Le sel est très soluble. Chauffé à 100-120 degrés, il perd 18 équiv. HO et devient jaune. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 83°,28' ; \; p : b^{1/2} = 42°,40' \quad \text{(Topsöe)}.$$

Macles fréquentes : plan d'assemblage parallèle à $m$.

Formes : $p$, $m$, $b^{1/4}$, $b^{1/2}$.

Clivage très facile suivant $p$.
Densité, 2,376.

### § 15. — SULFOCYANATE D'YTTRIUM ($Y^2 3 C^2 AzS^2, 12 HO$ ou $Y 3 CAzS, 6 H^2O$)

Il cristallise sur l'acide sulfurique en prismes incolores et allongés, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est inaltérable à l'air.

Il se combine avec le cyanure de mercure et forme un sel double :



$$Y^2 3 C^2AzS^2, 6 HgC^2Az, 24 HO \text{ ou } Y 3 CAzS, 3 Hg(CAz)^2, 12 H^2O.$$

Le sel double cristallise en tables incolores, qui perdent par dessiccation sur l'acide sulfurique 14 équiv. HO, et la totalité de l'eau à 100 et 110 degrés. La forme cristalline appartient au système du prisme rhomboïdal doublement oblique :

$$p : g^1 = 79^\circ,8'; \; p : h^1 = 76^\circ,46'; \; h^1 : g^1 = 85^\circ,56;$$
$$p : t = 75^\circ,2'; \; h^1 : t = 62^\circ,47' \quad \text{(Topsöe).}$$
Formes : $p, h^1, g^1, m, t, o^1, a^1$.

Macles avec plan d'assemblage parallèle à $p$.
Clivage suivant $p$, $m$.
Densité, 2,544.

## SELS OXYGÉNÉS D'YTTRIUM

### § 16. — SULFITE D'YTTRIUM ($Y^2O^3 3 SO^2, 3 HO$ ou $Y^2 3 SO^3, 3 H^2O$)

L'hydrate de l'yttria se dissout dans l'eau saturée d'acide sulfureux, et la solution se trouble par l'addition d'alcool ou lorsqu'on la chauffe. Il se dépose une poudre blanche, composée d'aiguilles, qui, séchées dans le vide, possèdent la formule donnée.

### § 17. — SULFATE D'YTTRIUM

*Sel anhydre* ($Y^2O^3 3 SO^3$ ou $Y^2 3 SO^4$). — C'est une poudre blanche, terreuse, qui ne subit aucun changement au-dessous du rouge naissant. Densité, 2,612. Chaleur spécifique, 0,1319 (Nilson et Pettersson). Il se dissout aisément dans l'eau refroidie, et 100 parties d'eau dissolvent environ 15 parties de sulfate. La solution commence à déposer des cristaux lorsqu'on la chauffe à 50 degrés.

*Sel cristallisé* ($Y^2O^3 3 SO^3, 8 HO$ ou $Y^2 3 SO^4, 8 H^2O$). — Il est isomorphe avec le sulfate de didyme et cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

$$p : d^{1/2} = 65^\circ,13'; \; p : a^3 = 99^\circ,45'; \; o^1 : d^{1/2} = 29^\circ,4' \quad \text{(Topsöe).}$$
Formes habituelles : $o^1, h^1, p, d^{1/2}, a^3$.

Clivages suivant $o^1$ et $h^1$.

Les cristaux sont inaltérables à l'air et moins solubles que le sel anhydre. La chaleur de dissolution est, d'après M. Thomsen, +5,340 cal. Densité, 2,540 et chaleur spécifique 0,2257 (Nilson et Pettersson).

*Sel basique.* — L'ammoniaque donne avec la solution de sulfate neutre un précipité d'un sel basique, qui correspond à la formule $2\,Y^2O^3,SO^3,10\,HO$. La composition varie sans doute selon les circonstances.

## § 18. — SULFATES DOUBLES

*Sulfates doubles d'yttrium et de potassium.* — Le sel $Y^2O^3 3\,SO^3,4\,KOSO^3$ ou $Y^2K^8 7\,SO^4$ se dépose par l'évaporation à la température ordinaire des solutions mélangées des sulfates d'yttrium et de potassium. Il forme des croûtes blanches et cristallines, et il est soluble dans une solution saturée de sulfate de potassium.

Lorsqu'on chauffe la solution, on obtient des aiguilles minces de composition $2\,Y^2O^3 3\,SO^3,3\,KOSO^3$ ou $Y^4K^6 9\,SO^4$.

*Sulfate double d'yttrium et d'ammonium* ($Y^2O^3 3\,SO^3,2\,AzH^4OSO^3,9\,HO$ ou $Y^2(AzH^4)^4 5\,SO^4,9\,H^2O$). — On l'obtient en cristaux tabulaires par l'évaporation spontanée de la solution des poids équivalents des sels simples.

*Sulfate double d'yttrium et de sodium* ($Y^2O^3 3\,SO^3,NaOSO^3,2\,HO$ ou $YNa 2\,SO^4,H^2O$). — On l'obtient par l'évaporation spontanée de la solution des poids équivalents des sels simples. Il cristallise d'abord du sulfate de sodium, et il se sépare ensuite une poudre amorphe et soluble dans l'eau.

*Sulfate double d'yttrium et de méthyle* ($Y^2O^3 3\,SO^3 3\,C^2H^3OSO^3 18\,HO$ ou $Y(CH^3)^3 3\,SO^4,9\,H^2O$). — Il cristallise en aiguilles fragiles et allongées, solubles dans l'alcool (Alén).

*Sulfate double d'yttrium et d'éthyle* ($Y^2O^3 3\,SO^3,3\,C^4H^5OSO^3,18\,HO$ ou $Y(C^2H^5),3\,SO^4,9\,H^2O$). — Il forme des cristaux fort bien développés, qui appartiennent au système hexagonal.

$b^1 : b^1 = 130°,52'$ (Topsöe).
Formes : $h^1$, $a^1$ $b^1$, $m$.

Clivage très faible suivant $m$.

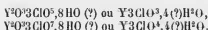
## § 19. — HYPOSULFATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3 3\,S^2O^5,18\,HO$ ou $Y^2 3\,S^2O^6,18\,H^2O$)

On l'obtient en prismes inaltérables à l'air, lorsqu'on évapore dans le vide la

solution, obtenue par la double décomposition entre l'hyposulfate de baryum et le sulfate d'yttrium.

### § 20. — CHLORATE ET PERCHLORATE D'YTTRIUM

Par la double décomposition entre le chlorate ou le perchlorate de baryum et le sulfate d'yttria, on obtient des solutions qui déposent, par l'évaporation dans le vide, des aiguilles minces, fort déliquescentes, correspondant aux formules :



$$Y^2O^3 3ClO^5, 8HO\ (?) \text{ ou } Ɏ 3ClΘ^3, 4(?)H^2Θ,$$
$$Y^2O^3 3ClO^7, 8HO\ (?) \text{ ou } Ɏ 3ClΘ^4, 4(?)H^2Θ.$$

### § 21. — BROMATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3 3BrO^5, 18HO$ ou $Ɏ 3BrΘ^3, 9H^2Θ$)

Il forme des aiguilles incolores, aisément solubles dans l'eau.

### § 22. — IODATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3 3IO^5, 6HO$ ou $Ɏ 3IΘ^3, 3H^2Θ$)

L'acide iodique donne avec les sels d'yttrium un précipité caséeux, qui devient bientôt pulvérulent et lourd.

### § 23. — PERIODATE D'YTTRIUM

*Sel* ($Y^2O^3IO^7 8HO$ ou $ɎIΘ^5, 4H^2Θ$). — Lorsqu'on ajoute de l'acide periodique libre à la solution d'acétate d'yttria, il se forme un précipité qui se dissout dans un excès d'acide periodique. Après quelque temps, il se dépose des cristaux microscopiques et bien formés, qui ne perdent leur eau de cristallisation ni à 100 degrés, ni par dessiccation sur l'acide sulfurique. Calcinés, ils dégagent de l'oxygène et des vapeurs d'eau et d'iode et laissent un résidu d'oxyde d'yttria.

*Sel* ($3Y^2O^3, 2IO^7, 6HO$ ou $3Ɏ^2Θ^3, 2IΘ^7, 6H^2Θ$). — Le précipité qu'on obtient par l'acide periodique et par l'acétate d'yttria est blanc, volumineux, et forme après dessiccation des fragments vitreux.

### § 24. — SÉLÉNITES D'YTTRIUM

*Sel neutre* ($Y^2O^3 3SeO^2, 12HO$ ou $Ɏ^2 3SeΘ^3, 12H^2Θ$). — Le sélénite de sodium donne avec le sulfate d'yttria un précipité blanc et non cristallin (Nilson).

*Sel acide* ($Y^2O^3 4 SeO^2, 5 HO$ ou $Y^2O^3 4 SeO^2, 5 H^2O$). — Ce sel se forme lorsqu'on dissout l'hydrate d'yttria dans l'acide sélénieux, et il se dépose bientôt comme une poudre blanche, composée d'aiguilles microscopiques. On l'obtient aussi par la précipitation de l'azotate d'yttria avec du sélénite acide de potassium, et lorsqu'on chauffe le sel neutre avec de l'acide sélénieux libre en solution. Le sel est peu soluble dans l'eau. Il se dissout aisément dans les acides chlorhydrique et azotique. Chauffé à 110 degrés, il perd 4 équiv. HO.

## § 25. — SÉLÉNIATES D'YTTRIUM

*Sel* ($Y^2O^3 3 SeO^3, 8 HO$ ou $Y^2 3 SeO^4, 8 H^2O$). — Il cristallise par l'évaporation à douce chaleur de la solution de l'yttria dans l'acide sélénique. Les cristaux sont volumineux, éclatants et incolores, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique.

$h^1 : p = 119°,29'$; $a^1 : p = 139°,9'$; $p : b^{1/2} = 109°,44'$ (Topsöe).
Formes observées : $p$, $h^1$, $a^1$, $a^3$, $b^{1/2}$.

Macles fréquentes; plan d'assemblage parallèle à $h^1$.

Densité, 2,895 (Topsöe), 2,915 (Pettersson). Il est inaltérable à l'air et aisément soluble dans l'eau.

*Sel* ($Y^2O^3 3 SeO^3, 9 HO$ ou $Y^2 3 SeO^4, 9 H^2O$). — Il cristallise à la température ordinaire en tables hexagonales, qui perdent de l'eau à l'air, et deviennent opaques. Il perd par dessiccation sur l'acide sulfurique 3 HO et à 100 et 120 degrés 4 HO. Densité, 2,661 (Pettersson) à 2,78 (Topsöe). Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit.

$g^1 : \alpha = 98°,9'$; $\alpha : \alpha = 126°,0'$ (Topsöe).
Formes habituelles : $g^1$, $b^{1/2}$, $b^{1/2}\,b^{1/4}\,h^{1/3} = \alpha$, $h^5$, $a^1$, $b^{1/2}\,b^{1/8}\,g^{1/3}$.

Clivages suivant $g^1$ et $h^2$. Macles fréquentes avec le plan d'assemblage parallèle à $g^1$.

## § 26. — TÉLÉNIATES DOUBLES

*Séléniate d'yttrium et de potassium* ($Y^2O^3 3 SeO^3, KOSeO^3, 6 HO$ ou $YK2 SeO^4, 3 H^2O$). — Il cristallise à la température ordinaire des solutions mélangées des sels composants en aiguilles réunies en mamelons. Il est très soluble dans l'eau et perd à 185 degrés 5 équiv. HO.

*Séléniate d'yttrium et d'ammonium* ($Y^2O^3 3 SeO^3, AzH^4OSeO^3 6 HO$ ou $YAzH^4 2 SeO^4 3 H^2O$).— Il forme de petites aiguilles, réunies en mamelons, inaltérables à l'air et très solubles dans l'eau. Le sel ne perd rien par dessiccation sur l'acide sulfurique. Chauffé à 100 degrés, il perd 2 équiv. HO, et à 150 encore 2 équiv. HO.

## § 27. — AZOTATE D'YTTRIUM

*Sel neutre* ($Y^2O^3 3AzO^3,10HO$ ou $Y3AzO^3,5H^2O$). — Il forme des cristaux volumineux, incolores, déliquescents. Le sel perd à 100 degrés ou par dessiccation sur l'acide sulfurique 6 équiv. HO.

*Sel basique* ($2Y^2O^3,3AzO^5,9HO$ ou $2Y^2O^3,3Az^2O^5,9H^2O$). — Lorsqu'on fond le sel neutre, il se dégage d'abord de l'eau et de l'acide azotique, et plus tard des vapeurs rouges. La masse refroidie à cette époque forme un verre transparent, qui se dissout aisément dans l'eau bouillante. La solution saturée à chaud dépose, par refroidissement, des prismes (Bahr et Bunsen). L'eau pure décompose le sel en précipitant des sels basiques insolubles.

## § 28. — PLATINOAZOTITE D'YTTRIUM ($Y^2 3Az^2O^8Pt$,9 et 21 HO ou $Y^2 3Az^4O^8Pt$, 9 et 21 $H^2O$)

M. Nilson a obtenu le sel à 9 HO en prismes obliques, jaune-citron, inaltérables à l'air et aisément solubles dans l'eau. Le sel à 21 HO forme des cristaux volumineux incolores ou faiblement jaunes et inaltérables à l'air. Chauffé à 100 degrés, il perd 18 HO.

## § 29. — PLATINOIODOAZOTITE D'YTTRIUM ($Y^2 3AzO^4IPt,27HO$ ou $Y^2 3Az^2O^4I^2Pt,27H^2O$)

Il forme une masse cristalline, jaune verdâtre (Nilson).

## § 30. — ORTHOPHOSPHATE D'YTTRIUM

*Sel neutre* ($Y^2O^3PO^5$ ou $YPO^4$). — Il se trouve dans la nature à l'état de *xénotime*, qui cristallise dans le système tétragonal.

$$b^{1/2} : b^{1/2} = 82°,0'.$$
Formes : $b^{1/2}$, $m$.

Clivage suivant $m$.

Densité, 4,45-4,56 ; dureté, 5. Infusible. Couleur rougeâtre. Par la fusion du chlorure d'yttrium avec le phosphate hydraté, M. Radominsky a obtenu le xénotime artificiel. Par l'addition d'acide phosphorique libre à la solution de l'azotate d'yttrium, on obtient d'abord un précipité blanc et amorphe, qui, en contact avec la solution d'une chaleur douce, se change bientôt en une poudre blanche et cristalline ayant pour composition $Y^2O^3,P^2O^3,4HO$ ou $YPO^4,2H^2O$.

### § 31. — PYROPHOSPHATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3HO2PO^5,7HO$ ou $\overline{Y}HP^2O^7,3\frac{1}{2}H^2O$)

L'acide pyrophosphorique dissout l'hydrate d'yttrium, et la solution dépose après quelques jours des globules blancs, assez durs et infusibles. Par dessiccation sur l'acide sulfurique le sel perd 6 équiv. HO.

### § 32. — PYROPHOSPHATE D'YTTRIUM ET DE SODIUM ($Y^2O^3NaO2PO^5$ ou $\overline{Y}NaP^2O^7$)

Par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'oxyde d'yttria, M. Wallroth a obtenu ce sel en prismes microscopiques, infusibles sur la lame de platine et très solubles dans les acides.

### § 33. — MÉTAPHOSPHATE D'YTTRIUM ($Y^2O^33PO^5$ ou $Y3PO^4$)

On l'obtient par la calcination au rouge du résidu laissé par l'évaporation de l'azotate d'yttrium avec de l'acide phosphorique. En traitant la masse fondue par l'eau, il se sépare une poudre insoluble, blanche et cristalline.

### § 34. — SILICATE D'YTTRIUM

Il rentre en abondance dans la composition de la gadolinite, minéral noir à l'éclat résinoïde, quelquefois cristallisé. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$m : m = 116°,0'; \; b^{1/2} : b^{1/2} = 120°,56'; \; d^{1/2} : d^{1/2} = 121°,10' \quad \text{(Waage).}$$
Formes : $m$, $b^{1/2}$, $d^{1/2}$, $e^1$, $e^2$ et plusieurs autres.

Dureté, 6,5-7 ; densité, 4-4,3.

La gadolinite est facilement attaquée par les acides, avec séparation de silice gélatineuse. Quelques variétés présentent, lorsqu'on les chauffe, un phénomène particulier d'ignition, après lequel elles ne fondent plus au chalumeau. D'autres variétés se boursouflent.

La composition de la gadolinite paraît être :


$$m(R^2O^3SiO^2)m(3RO,SiO^2).$$

### § 35. — SILICO-TITANATE D'YTTRIUM

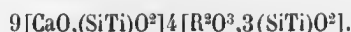
Il se trouve dans la nature comme *yttrotitanite* ou *keilhauite*, cristallisé

dans le système du prisme rhomboïdal oblique, isomorphe avec la titanite.

$$m : m = 114°,0' ; \; m : b^{1/2} = 135°,0' ; \; m : d^{1/2} = 151°,0' \quad \text{(Forbes et Dahll).}$$
Formes : $m, b^{1/2}, d^{1/2}, b^1, p, h^1$.

Dureté, 6-7 ; densité, 3,51-3,72.

La couleur est brune. Chauffé au chalumeau, le minéral fond assez facilement. Il est complètement décomposable par les acides. L'yttrotitanite consiste en un mélange isomorphe de silicates et titanates de calcium et d'yttrium, etc.:



$$9[CaO,(SiTi)O^2]4[R^2O^3,3(SiTi)O^2].$$

## § 36. — TANTALO-NIOBATES D'YTTRIUM

Dans la nature on trouve au nombre des minéraux rares renfermant des mélanges complexes de tantalates, niobates et souvent de titanates des terres d'yttria et de la cérite :

1° La *fergusonite* $[m(3RO,Nb^2O^5)\,n\,(R^2O^3,Nb^2O^5)\,x\,HO]$. Ce minéral forme des cristaux appartenant au système tétragonal, isomorphes avec la schéelite.

$$b^{1/2} : b^{1/2} = 128°,28' \quad \text{(Miller).}$$
Formes : $b^{1/2}, h^5, p, a^5$.

Clivage suivant $p^{1/2}$. Dureté, 5,5-6 ; densité, 5,6-5,9.

2° L'*yttrotantale* $[5\,(2RO,Ta^2O^5,3HO)\,2\,(2R^2O^3 3Ta^2O^5,3HO)]$. Elle cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 121°,48' ; \; e^{1/2} : p = 103°,26' \quad \text{(Nordenskiöld).}$$
Formes : $m, p, e^{1/2}, g^1$.

Clivage suivant $g^1$. Dureté, 5-5,5 ; densité, 5,39-5,67.

3° L'*euxénite* $\left\{ \begin{matrix} RO,Nb^2O^5 \\ R^2O^3,3Nb^2O^5 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} RO,TiO^2 \\ R^2O^3,3TiO^2 \end{matrix} \right\} + x\,HO$. Elle cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 126° ; \; a^{1/2} : h^1 = 154°,30' \quad \text{(Dahll).}$$

Densité, 4,6-4,99 ; dureté, 6,5.

4° Le *polykras*. Ce minéral paraît avoir la même formule générale que l'euxénite. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit :

$m : m = 140°$ ; $b^{1/2} : b^{1/3} = 152°,0'$.
Formes : $g^1$, $m$, $b^{1/2}$, $a^{1/2}$.

Dureté, 5-6 ; densité, 5-5,15.

5. La *samarskite* $8[(2R^2O^3,3Nb^2O^5)(2R^2O^3,5UO^3)]$. — Elle appartient au système du prisme rhomboïdal droit.

$m : m = 122°,46'$ ; $a^1 : a^1 = 93°,0'$ (Edw. Dana).
Formes : $g^1$, $h^1$, $a^1$, $g^3$, $b^{1/2}$, $m$, $e^5$.

Clivage suivant $g^1$. Dureté, 5-6 ; densité, 5,614-5,76.

## § 37. — CARBONATE D'YTTRIUM ($Y^2O^33CO^2,3HO$ ou $Y^23CO^3,3H^2O$)

Il se trouve souvent comme une pellicule blanche sur la gadolinite. Il a été obtenu par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate en suspension dans l'eau. C'est une poudre blanche en cristaux indistincts et assez lourde. Le précipité qu'on obtient dans les sels d'yttrium avec des carbonates alcalins est, après dessiccation, une poudre blanche. Le carbonate d'yttrium est soluble dans la solution des carbonates alcalins.

## § 38. — CARBONATES DOUBLES

*Carbonate d'yttrium et d'ammonium* ($Y^2O^33CO^2,AzH^4OCO^2,2HO$ ou $YAzH^42CO^3,H^2O$). — Lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'azotate d'yttrium dans un excès de carbonate d'ammonium, on obtient un précipité volumineux, qui, soumis à la digestion avec un excès de carbonate d'ammonium, devient au bout de quelques jours lourd et cristallin. Très peu d'yttria reste dans le liquide.

*Carbonate d'yttrium et de sodium* ($Y^2O^33CO^2,NaOCO^2,12HO$ ou $YNa2CO^3,6H^2O$). — Lorsqu'on ajoute du chlorure d'yttria à un excès de carbonate de soude, on obtient un précipité blanc et volumineux qui, par digestion à douce chaleur avec une solution de carbonate de soude, se transforme en aiguilles minces et flexibles. Par dessiccation sur l'acide sulfurique, le sel double perd 8 équiv. HO.

## § 39. — FORMIATE D'YTTRIUM ($Y^2O^33C^2HO^3,4HO$ ou $Y3CHO^2,2H^2O$)

Il est très soluble et se dépose d'une solution sirupeuse en masses mamelonnées, composées d'aiguilles serrées. Le sel ne s'altère pas par dessiccation sur l'acide sulfurique, mais il perd à 100-110 degrés la totalité de son eau de cristallisation. Par la calcination il se boursoufle énormément et donne un résidu d'yttria très volumineux (Cleve).

Le formiate d'yttrium cristallise, d'après M. Roscoë, avec le formiate de terbium, qui à l'état de pureté est une poudre peu soluble. Les cristaux renfermant de l'yttria et de la terbine sont assez larges et bien formés, incolores. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit.

$m : m = 97°,10'$; $e^1 : e^1 = 67°,30'$ (Roscoë).
Formes : $m$, $e^1$, $o^1$.

§ 40. — ACÉTATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3 3C^4H^3O^3, 8HO$ ou $Y 3 C^2H^3O^2, 4H^2O$)

La solution de l'yttria dans l'acide acétique dépose, par refroidissement, des petits cristaux, assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Ils exigent pour se dissoudre environ 10 parties d'eau à la température ordinaire (Cleve). Le sel cristallise dans le système du prisme rhomboïdal doublement oblique.

$p : g^1 = 68°,30$; $p : h^1 = 74°,21'$; $h^1, g^1 = 106°,53'$;
$p : e^1 = 57°,32'$; $p : c^{1/2} = 67°,48'$ (Topsöe).

Formes : $p$, $h^1$, $g^1$, $t$, $c^{1/2}$, $o^1$, $e^1$.

Clivage très facile suivant $h^1$, $g^1$, $c^{1/2}$.
Densité, 1,696.

§ 41. — PROPIONATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3 3C^6H^5O^3, 6HO$ ou $Y 3 C^3H^5O^2, 3H^2O$)

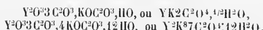
Il forme de petits cristaux tabulaires bien nets (Cleve).

§ 42. — OXALATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3 3C^2O^3, 3HO$ ou $Y^2 3 C^2O^4, 3H^2O$)

Il se précipite comme une poudre blanche et cristalline par l'addition d'acide oxalique aux solutions des sels d'yttrium. L'oxalate, séché à 130 degrés, possède la formule donnée. Il est presque insoluble dans l'eaupure et exige pour se dissoudre plus de 7000 parties d'eau. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau acidulée. Une partie exige 495 parties d'eau, contenant 3,7 pour 100 HCl. Il est peu soluble dans une solution bouillante d'oxalate d'ammonium et aisément soluble dans une solution neutre et bouillante d'oxalate de potassium.

§ 43. — OXALATES DOUBLES D'YTTRIUM ET DE POTASSIUM

Il en existe deux :

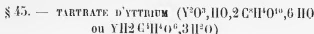

$Y^2O^3 3C^2O^3,KOC^2O^3,HO$, ou $YK2C^2O^4,{}^1/{}^2H^2O$,
$Y^2O^3 3C^2O^3,4KOC^2O^3,12HO$, ou $Y^2K^8 7C^2O^4,12H^2O$.

Le premier de ces deux sels se dépose comme une poudre amorphe lorsqu'on précipite un sel d'yttrium avec du bioxalate potassique. Séché à 120 degrés, le précipité possède la formule donnée.

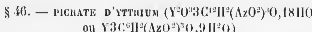
Le deuxième sel se forme par l'addition d'oxalate d'yttrium à une solution bouillante d'oxalate de potassium. Par le refroidissement le sel double se sépare en petits cristaux tabulaires. L'eau le décompose.


§ 44. — SUCCINATE D'YTTRIUM ($2Y^2O^3,3C^8H^4O^6,8HO$ ou $Y3C^4H^4O^4,4H^2O$)

Le succinate d'ammonium ne produit aucun précipité dans la solution froide d'azotate d'yttrium ; mais, lorsqu'on chauffe, il se forme un dépôt considérable d'aiguilles blanches et microscopiques. Séché sur l'acide sulfurique, le sel possède à peu près la formule donnée (Cleve).


§ 45. — TARTRATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3,HO,2C^8H^4O^{10},6HO$ ou $YH2C^4H^4O^6,3H^2O$)

L'acide tartrique donne avec l'acétate d'yttrium un précipité peu soluble, composé de petits prismes courts (Cleve).


§ 46. — PICRATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3 3C^{12}H^2(AzO^4)^3O,18HO$ ou $Y3C^6H^2(AzO^2)^3O,9H^2O$)

Il forme des prismes allongés, aplatis et striés, d'une couleur jaune. Chauffé avec de l'eau, le sel fond en huile avant de se dissoudre.

## CARACTÈRES DES SELS D'YTTRIUM

Les sels d'yttrium sont incolores, en partie solubles dans l'eau. Leurs solutions ne présentent aucun spectre d'absorption. Leur saveur est très sucrée et astringente.

La *potasse* et la *soude caustiques* donnent avec les sels d'yttrium un précipité blanc et volumineux d'hydrate insoluble dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque* précipite des sels basiques. En présence de l'acide tartrique, on obtient avec ce réactif une précipitation qui devient complète après quelques jours.

Le *sulfure d'ammonium* donne un précipité d'hydrate.

Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate d'yttria, peu soluble dans un excès des réactifs.

Le *carbonate de baryum* précipite l'yttria déjà à la température ordinaire; complètement, lorsqu'on chauffe.

Les *sulfates de potassium et de sodium* donnent, avec des solutions concentrées, des sels doubles, qui se séparent surtout lorsqu'on chauffe la solution. Dans les solutions diluées, aucun précipité ne se forme même à saturation complète de la solution avec les sulfates alcalins.

L'*acide oxalique* précipite des solutions, même assez acidulées, l'oxalate comme une masse blanche et caséeuse, qui se change bientôt en une poudre cristalline. L'oxalate d'yttria est soluble dans les acides concentrés et plus soluble que les oxalates de didyme et de terbium. Il ne se dissout que très peu dans une solution bouillante d'oxalate d'ammonium.

Les *oxalates alcalins* donnent, avec les sels d'yttrium, un précipité pulvérulent de sels doubles, qui, calcinés, laissent un résidu contenant beaucoup d'alcali.

## RÉACTIONS DES COMPOSÉS DE L'YTTRIUM AU CHALUMEAU

L'yttria donne, avec le borax et le sel de phosphore, des perles transparentes, qui après saturation deviennent opaques.

## DOSAGE ET SÉPARATION DE L'YTTRIUM

On dose l'yttrium comme oxyde, infusible et inaltérable même au blanc. On peut précipiter l'yttria comme oxalate par l'addition d'acide oxalique aux solutions presque neutres, concentrées et exemptes de sels alcalins. Par une forte calcination, on obtient au moyen de l'oxalate l'yttria pure. On peut aussi précipiter l'yttria comme hydrate avec un excès de soude caustique à l'ébullition. Avec de l'ammoniaque, on n'obtient que des sels basiques, qui renferment beaucoup d'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, etc.

On peut séparer l'yttria des autres oxydes à l'aide de l'hydrogène sulfuré, qui ne précipite pas les sels d'yttria, et des alcalis et terres alcalines par l'ammoniaque. De l'alumine, du fer, de la glucine et de la zircone, on peut séparer l'yttria à l'aide de l'acide oxalique. Des oxydes du groupe du cérium, on la sépare à l'aide du sulfate potassique. Pour la séparation des terres d'yttria, il n'y a pas de méthodes analytiques. S'il s'agit de l'analyse des minéraux, contenant l'yttria, il faut déterminer l'équivalent de l'oxyde par sa transformation en sulfate.

# BIBLIOGRAPHIE

ALÉN. — Sels doubles de cyanure de mercure et des chlorures des métaux à terres. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Forhandlingar*, 1876, n° 8, 9. *Bull. Soc. chim.* [2], XXVII, 365.

— Sels des acides méthyl-, éthyl- et amyl-sulfuriques. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad Förhandlingar* 1880, n° 8, 17, 39, 50.

AUER VON WELSBACH. — Sur les terres de la gadolinite d'Ytterby. *Monatshefte für Chemie*, IV, 630 (1883).

BAHR ET BUNSEN. — Sur l'erbine et l'yttria. *Ann. der Chem.*, CXXXVII, 1 (1866).

BERLIN. — Contribution à la connaissance de l'yttria et de ses composés. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1835, 209.

— Sur les oxydes dans l'yttria brute. *Förhandlingar oid naturforskaremötet i Kiöbenhavn*, 1860, 448.

BERZELIUS. — Recherches sur la composition de la gadolinite. *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi*, IV, 217 (1815).

CLEVE. — Contribution à la chimie des métaux à terres. Yttrium et erbium. *Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 12 (1874). *Bull. Soc. chim.* [2], XXI, 344.

— Sur les chlorostannates des terres des rares. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk Akad. Förhandlingar*, 1879, n° 2, 49. *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 195.

— Sur le poids atomique de l'yttrium. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1882, n° 9, 3. *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 120.

CLEVE ET HÖGLUND. — Sur les composés d'yttrium et d'erbium. *Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1, n° 18 (1873). *Bull. Soc. chim.* [2], XVIII, 193 et 289.

DELAFONTAINE. Matériaux pour servir à l'histoire des métaux de la cérite et de la gadolinite. *Arch. des sc. phys. et nat.*, XXI, 97 (1864) et XXII, 30 (1865).

— Sur un nouveau métal, le philippium. *Comptes rendus*, LXXXVII, 559 (1878).

EKEBERG. — Sur les propriétés de l'yttria, comparée à la glucine, etc. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1802, 68.

GADOLIN. — Recherches sur un minéral noir et lourd de la carrière d'Ytterby en Roslagen. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 174, 137.

GMELIN-KRAUT. — Handbuch (1878).

MENDELEJEW. — Sur la périodicité des éléments chimiques. *Ann. der Chem.*, VIII, suppl. 1872 133.

MOSANDER. — Sur les nouveaux métaux lanthane et didyme, qui accompagnent le cérium, et sur l'erbium et terbium, qui accompagnent l'yttrium. *Journ. für prakt. Chemie*, XXX, 27 *London Edinburg and Dublin philosophical Magazine*, oct. 1843, 251.

NILSON. — Recherches sur les sélénites. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], IX, 2, 1875.

— Recherches sur les chlorosels et azotites doubles de platine. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis*, 1877, n° 15.

— Sur les plato-iodo-azotites. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], X, 2, n° 16 (1879).

NILSON ET PETTERSSON. — Sur la chaleur et le volume spécifiques des terres rares et de leurs sulfates. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 45.

POPP. — Sur la terre d'yttria. Göttingen, 1864 (Thèses). *Ann. der Chem.*, CXXXI, 179 (1864).

RADOMINSKY. — Mémoire sur la production de la monazite et de la xénotime. *Bull. Soc. chim.* [2], XX, III, 177.

ROSCOE. — Sur quelques terres de la samarskite. *Deutsch. Gesellsch.*, XV, 1274 (1882).

SCHEERER. — Recherches sur l'allanite, l'orthite, la cérite et la gadolinite. *Ann. de Poggend.*, LI, 468 (1840).

— Recherches sur la gadolinite, l'allanite, etc. *Ann. de Poggend.*, LVI, 479 (1842).

SORET. — Sur les spectres d'absorption du didyme et de quelques autres substances extraites de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 422 (1879).

— Sur les spectres des terres faisant partie du groupe de l'yttria. *Comptes rendus*, LXXXIX, 521 (1879).

SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets. *Arch. des sc. phys. et nat.* [3], IV, 261.

THALÉN. — Sur les spectres de l'yttrium, de l'erbium, du didyme et du lanthane. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, XII, n° 4, 1874.

THOMSEN. — La chaleur de neutralisation des oxydes de lanthane, de cérium, d'yttrium et d'erbium. *Deutsch. Gesellsch.*, VI, 31 (1873) *Thermochemische. Untersuchungen*, I, 372 (1882).

TOPSÖE. — Contributions à la connaissance cristallographique des sels des terres rares. *Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 5 (1874).

WALLROTH. — Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes. *Oefversigt af Kongl. Sv Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1883, n° 3, 21.

WURTZ. — Dictionnaire de chimie pure et appliquée.

# L'HOLMIUM

PAR

**P.-T. CLEVE**
Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

---

Nous avons déjà mentionné que M. Soret a le premier remarqué dans le spectre de l'ancienne erbine des raies d'un oxyde, noté par lui x. Plus tard, M. Cleve a appelé le métal de cet oxyde holmium, nom qui a été adopté par M. Soret. On n'a pas encore isolé la holmine. Elle paraît être jaune et donner des sels orangés. Le poids atomique doit être un peu inférieur au poids atomique de l'erbium.

Le spectre d'absorption des sels de l'holmium est caractérisé, d'après M. Soret, par les bandes suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde |
|---|---|
| Rouge.... | 804 (?) très forte. |
| | 753,5 assez faible. |
| | 640,4 } très caractéristique. |
| Vert...... | 536,3 } très caractéristique. |
| | 485,5 assez faible. |
| Bleu...... | 474,5 très faible. |
| | 453 à 449 large et intense, coïncidant avec une bande de l'erbine. |
| Indigo (?).. | 430 douteuse. |
| Violet..... | 414,5 bande se dégradant du côté le moins réfrangible. |
| Ultra-violet solaire. | 389-387 assez forte. |
| | 368-360 très forte, maximum d'intensité vers 364, se dégradant des deux côtés. |
| | 347-353 large et forte. |
| | 340-336 beaucoup moins apparente, maximum à 337. |
| | 332,5 bande plus pâle. |
| | 327 très noire, se dégradant surtout du côté le moins réfrangible. |
| Ultra-violet extrême. | 270-240. |
| | 219,5. |

# BIBLIOGRAPHIE

CLEVE. — Sur deux nouveaux éléments dans l'erbine. *Comptes rendus*, LXXXIX, 478 (1879).
— Sur l'erbine. *Comptes rendus*, LXXXIX, 708 (1879).

SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets. *Arch. des sc. phys. et nat.*, LXIII, 99 et 100 (1878) et [3] IV, 261 (1880).
— Sur les spectres des terres faisant partie du groupe de l'yttria. *Comptes rendus*, LXXXIX, 521 (1879) et XCI, 378 (1880).

# L'ERBIUM

## ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE
Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

---

Équivalent : Er = 83.   Poids atomique : Er = 166.

Nous avons déjà, à propos de l'yttrium, fait voir que l'ancienne erbine est un mélange complexe. Par cette raison, nous croyons inutile de résumer les recherches sur les composés de l'ancienne erbine. Du reste, la composition et la forme cristalline de la plupart des sels de l'ancienne erbine sont analogues avec celles des composés correspondants de l'yttrium. Leur couleur est rose et leur solubilité en général plus grande que celle des composés de l'yttrium. Nous nous bornerons enfin à décrire ici seulement les composés de l'erbium pur.

### § 1. — CARACTÈRES SPECTRAUX DE L'ERBIUM

Les sels d'erbium sont remarquables par leur spectre d'absorption, découvert par Bahr.

Ce spectre est composé, d'après M. Thalén, des bandes suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Rouge | 666-668 | faible. |
| | 651,5-654,5 | forte. |
| | 47,5-651,5 | demi-forte. |
| Jaune | 540,0-541,6 | demi-forte |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Vert | 522,5-523,5 | très forte. |
| | 518,5-522,5 | forte. |
| Bleu | 486,5-487,7 | forte. |
| Indigo | 447,5-451,5 | demi-forte. |

M. Soret indique encore deux bandes, l'une dans l'indigo, de longueur d'onde 442,5, et l'autre dans le bleu, de longueur d'onde 468.

Dans la partie ultra-violette du spectre il y a, d'après M. Soret, les bandes suivantes :

408-404,5,
380-378,5,
365-363,5.
357.

Chauffée avec du borax dans un bec de gaz, l'erbine donne un beau spectre de bandes lumineuses, correspondant aux bandes noires d'absorption.

Les raies de l'erbium à l'étincelle sont en général très faibles. M. Thalén a enregistré les suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Orange | 6076,0 | 4 |
| | 6044,0 | 5 |
| | 6014,5 | 5 |
| | 5881,0 | 4 |
| | 5871,0 | 4 |
| Jaune | 5854,0 | 5 |
| | 5850,0 | 6 |
| | 5826,0 | 2 |
| | 5762,0 | 3 |
| | 5756,0 | 4 |
| | 5738,0 | 5 |
| | 5732,0 | 5 |
| | 5626,0 | 6 |
| | 5485,0 | 4 |
| | 5456,0 | 5 |
| Vert | 5343,5 | 3 |
| | 5256,0 | 2 |
| | 5217,0 | 3 |
| | 5188,0 | 3 |
| | 5164,0 | 4 |
| | 5133,0 | 5 |
| | 5070,0 | 5 |
| | 5041,5 | 5 |
| | 4951,0 | 2 |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Bleu | 4899,0 | 2 |
| | 4871,5 | 3 |
| | 4830,0 | 4 |
| | 4819,0 | 3 |
| | 4794,5 | 4 |
| | 4762,0 | 5 |
| | 4758,0 | 5 |
| | 4750,0 | 6 |
| | 4678,0 | 5 |
| | 4674,0 | 2 |
| | 4605,5 | 2 |
| | 4565,5 | 6 |
| | 4562,5 | 5 |
| Indigo | 4552,5 | 5 |
| | 4500,5 | 3 |
| | 4474,5 | 6 |
| | 4458,5 | 5 large. |
| | 4419,0 | 4 |
| | 4409,0 | 5 |
| | 4326,0 | 6 |

## § 2. — Équivalent

En 1880, M. Cleve a déterminé l'équivalent de l'erbium pur par la synthèse du sulfate d'une quantité déterminée d'erbine. Il trouva comme moyenne de trois expériences le nombre 83,08, qui n'a pas subi de changement par le fractionnement de l'azotate.

## COMPOSÉS DE L'ERBIUM

### § 3. — OXYDE D'ERBIUM OU ERBINE ($Er^2O^3$ ou $Er^2O^3$)

C'est une poudre terreuse, infusible, de la couleur rose la plus pure. La lumière réfléchie par l'oxyde sec présente des bandes d'absorption. La densité est 8,64. Chaleur spécifique, 0,065 (Nilson et Pettersson). Il se dissout avec difficulté dans les acides étendus, mais aisément dans les acides concentrés.

## SELS DE L'ERBIUM

Ils sont d'une couleur rose plus ou moins foncée. Les solutions sont aussi rouges, d'une intensité assez grande. Une solution de l'azotate, contenant 1 pour 100 de l'oxyde, est encore rose. Les bandes d'absorption sont visibles même dans les solutions presque incolores. Dans une couche de 5 centimètres, on voit

distinctement les bandes 522,5-523,5 et 486-487,7, lorsque la solution renferme seulement 0,08 pour 100 d'erbine.

### § 4. — SULFATE D'ERBIUM ($Er^2O^33SO^3,8HO$ ou $Er^23SO^4,8H^2O$)

Il forme des cristaux éclatants, d'une belle couleur rose. 100 parties d'eau bouillante dissolvent 4,73 parties de sel cristallisé. Densité, 3,180; chaleur spécifique, 0,1808. Le sulfate anhydre possède la densité 3,678 et la chaleur spécifique 0,104 (Nilson et Pettersson).

### § 5. — SULFATES DOUBLES

*Sulfate double d'erbium et de potassium* ($Er^2O^33SO^3,KOSO^3,4HO$ ou $ErK2SO^4,2H^2O$). — D'une solution, contenant du sel potassique en excès, il se dépose d'abord du sulfate potassique, et ensuite des croûtes rouges et cristallines, qui sont très solubles.

*Sulfate double d'erbium et d'ammonium* ($Er^2O^33SO^3,AzH^4OSO^3,8HO$ ou $ErAzH^42SO^4,4H^2O$). — Il forme des mamelons rouges d'aiguilles serrées.

### § 6. — AZOTATE D'ERBIUM ($Er^2O^33AzO^5,10HO$ ou $Er3AzO^3,5H^2O$)

Il forme des cristaux rouges, non déliquescents.

### § 7. — PYROPHOSPHATE D'ERBIUM ET DE SODIUM ($Er^2O^3,NaO2PO^5$ ou $ErNaP^2O^7$)

Il se forme par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'erbine. C'est une poudre rose, composée d'aiguilles microscopiques (Wallroth).

### § 8. — SÉLÉNITE D'ERBIUM ($Er^2O^34SeO^2$, $5HO$ ou $Er^2Se^4O^{11},5H^2O$)

La solution d'azotate d'erbium n'est pas précipitée par l'acide sélénieux, mais en ajoutant de l'alcool jusqu'à ce que le liquide se trouble, il se forme des aiguilles microscopiques réunies en masses arrondies. Le sel perd 4 équiv. HO à 115 degrés.

### § 9. — OXALATE D'ERBIUM ($Er^2O^33C^2O^3,9HO$ ou $Er^23C^2O^4,9H^2O$)

Par l'addition d'acide oxalique aux sels d'erbium, on obtient, suivant les

circonstances, un précipité caséeux, visqueux ou pulvérulent et composé de cristaux microscopiques. Le sel séché à 115 degrés renferme 5 équiv. HO.

§ 10. — FORMIATE D'ERBIUM ($ErO^3 3C^2HO^3,4HO$ ou $Er 3 CHO^2, 2H^2O$)

Il forme par l'évaporation spontanée de la solution des cristaux nets et éclatants d'une belle couleur rouge. Lorsqu'on met l'oxyde anhydre dans l'acide formique dilué et bouillant, il ne paraît subir aucun changement, mais il s'est néanmoins transformé en sel anhydre, qui, laissé longtemps en contact avec de l'eau, s'hydrate et se dissout complètement. Cette solution donne, par l'évaporation à la température ordinaire, soit de beaux cristaux, soit un sirop, qui se solidifie en une masse radiée.

§ 11. — PLATINOCYANURE D'ERBIUM ($Er(C^2Az)^3 3PtC^2Az,21HO$ ou $Er^2(CAz)^{12}Pt^2,21H^2O$)

On l'obtient par la double décomposition entre le sulfate d'erbium et le platinocyanure de baryum. La solution rose pâle dépose par l'évaporation lente des cristaux brillants d'une couleur rouge foncé, reflétant sur certaines faces de la lumière verte, sur d'autres de la lumière vert métallique. Il est inaltérable à l'air, assez soluble. Séché à 150 degrés, ce sel forme une poudre jaune, qui renferme 2 équiv. HO.

---

## BIBLIOGRAPHIE

CLEVE. — Sur l'erbine. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Forhandlingar*, 1880, n° 7, 3. *Comptes rendus*, XCI, 381 (1800).

NILSON ET PETTERSSON. — Sur la chaleur et le volume spécifiques des terres rares et de leurs sulfates. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 45.

SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets. *Arch. des sc. phys. et nat.* [2], LXIII, 41, 1878 et [3] IV, 261 (1880).

THALÉN. — Recherches sur les spectres du scandium, de l'ytterbium, de l'erbium et du thulium. *Oefversigt af Kongl. Sv. vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1881, n° 6, 13.

WALLROTH. — Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhanlingar*, 1883, n° 3, 40.

# LE THULIUM

PAR

**P.-T. CLEVE**
Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

---

Dans les fractions intermédiaires entre l'ytterbine et l'erbine, qu'on obtient par des décompositions partielles des azotates des terres d'yttria, il se trouve un oxyde, qu'on n'a pas encore pu isoler à l'état de pureté, mais qui est caractérisé par ses spectres.

Les sels de thulium présentent un spectre d'absorption composé d'une bande très intense dans la partie rouge, de longueur d'onde 680-707, et d'une autre dans la partie bleue, longueur d'onde 465. Cette dernière bande est visible seulement dans les solutions riches en thuline, et elle est alors assez large, mais peu intense. Lorsqu'on chauffe au bec de gaz l'oxyde de thulium avec du borax, on obtient un spectre d'émission composé d'une bande lumineuse, correspondant exactement à la bande d'absorption dans la partie rouge du spectre, et d'une autre bleue, de longueur d'onde 476, qui manque dans le spectre d'absorption de la thuline. On ne voit pas trace, dans le spectre de la thuline, d'une bande lumineuse correspondant à la bande d'absorption 465, mais bien dans le spectre de l'erbine.

Le spectre d'émission à l'étincelle est, d'après M. Thalén, très faible. Il contient seulement une ligne orangée assez forte. M. Thalén a enregistré les raies suivantes :

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Orange.......... | 5961,5 | 6 |
| | 5896,0 | 2 |
| Jaune........... | 5675,0 | 4 |
| Vert............ | 5305,7 | 2 |
| | 5033,5 | 3 |
| Bleu............ | 4733,0 | 6 |
| | 4615,0 | 5 |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Indigo | 4522,0 | 4 |
| | 4481,0 | 5 |
| | 4386,5 | 4 |
| | 4359,5 | 4 |
| | 4241,5 | 5 |
| Violet | 4204,0 | 5 |
| | 4187,5 | 5 |
| | 4106,5 | 6 |
| | 4093,0 | 6 |

---

## BIBLIOGRAPHIE

CLEVE. — Sur le thulium. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 7, 9.

THALÉN. — Recherches sur les spectres du scandium, etc. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Forhandlingar*, 1881, n° 6, 13.

# L'YTTERBIUM

## ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE
Professeur à l'Université d'Upsale (Suède).

---

Équivalent : Yb = 86,5.  Poids atomique : Yb = 173.

### § 1. — HISTORIQUE ET ÉQUIVALENT

En 1878, M. Marignac trouva que l'ancienne erbine était un mélange, et qu'elle renferme un oxyde inconnu, qu'il appela ytterbine. Il trouva l'équivalent du radical métallique de cet oxyde (supposé $Yb^2O^3$) égal à 86,25. Plus tard, M. Nilson a trouvé le nombre 86,5, comme moyenne de sept déterminations avec un oxyde ne donnant pas de raies d'absorption.

### § 2. — CARACTÈRES SPECTRAUX

Les solutions des sels d'ytterbium sont incolores et ne produisent aucun spectre d'absorption dans la partie visible du spectrum. Dans l'ultra-violet extrême, le spectre se distingue facilement à la longueur d'onde 275, où on aperçoit un affaiblissement. Il y a aussi des affaiblissements à 257-252, 232-231 et à 227. On ne distingue rien au delà (Soret).

Le spectre à l'étincelle est composé d'un grand nombre de raies fort brillantes. Il a été examiné par M. Thalén et par M. Lecoq de Boisbaudran, mais le dernier savant, qui n'a pas employé un courant de la même tension que M. Thalén, a trouvé un spectre tout différent.

Nous donnons ici la liste des raies électriques d'après Thalén.

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
| --- | --- | --- |
| Rouge | 6489,0 | 5 |
| Orange | 6463,0 | 5 |
| | 6274,0 | 5 |
| | 6261,0 | 6 |
| | 6221,0 | 1 |
| | 6199,0 | 6 |
| | 6159,5 | 4 |
| | 6151,5 | 4 |
| | 6054,0 | 6 |
| | 6004,0 | 3 |
| | 5990,0 | 4 |
| | 5983,5 | 3 |
| | 5944,0 | 4 |
| | 5907,0 | 6 |
| Jaune | 5836,0 | 3 |
| | 5818,0 | 3 |
| | 5770,0 | 4 |
| | 5766,0 | 5 |
| | 5749,5 | 6 |
| | 5736,0 | 5 |
| | 5729,5 | 5 |
| | 5718,5 | 4 |
| | 5651,0 | 4 |
| | 5630,5 | 6 |
| | 5619,5 | 5 |
| | 5587,5 | 4 |
| | 5580,0 | 6 |
| | 5559,5 | 6 |
| | 5555,5 | 1 |
| | 5536,0 | 5 |
| | 5528,5 | 5 |
| | 5476,0 | 1 |
| | 5453,0 | 5 |
| | 5447,5 | 4 |
| | 5431,7 | 4 |
| | 5426,5 | 5 |
| | 5414,0 | 5 |
| | 5389,0 | 6 |
| | 5367,0 | 6 |
| | 5363,0 | 6 |
| | 5352,0 | 1 |
| Vert | 5346,5 | 2 |
| | 5345,0 | 2 |
| | 5334,0 | 1 |
| | 5300,0 | 4 |
| | 5279,0 | 4 |
| | 5276,0 | 5 |
| | 5257,0 | 4 |
| | 5243,0 | 5 |
| | 5239,5 | 5 |
| | 5226,0 | 6 |

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| Vert | 5217,5 | 6 |
| | 5183,5 | 5 |
| | 5134,7 | 5 |
| | 5085,0 | 5 |
| | 4993,5 | 4 |
| | 4936,5 | 5 |
| | 4935,0 | 3 |
| Bleu | 4785,5 | 2 |
| | 4725,0 | 2 |
| | 4682,5 | 5 |
| | 4597,5 | 6 |
| | 4582,0 | 6 |
| | 4575,5 | 4 |
| Indigo | 4518,0 | 4 |
| | 4513,0 | 5 |
| | 4493,0 | 6 |
| | 4438,5 | 5 |
| | 4316,5 | 6 |
| Violet | 4218,0 | 6 |
| | 4183,0 | 6 |
| | 4180,0 | 5 |

Les bandes trouvées par M. Lecoq de Boisbaudran, avec la solution aqueuse du chlorure d'ytterbium, sont presque toutes ombrées de gauche (rouge) à droite.

POSITIONS APPROCHÉES

| | | |
|---|---|---|
| $\beta$ | $103^{2/3}$ | Bord gauche, nébuleux, d'une bande bien marquée et légèrement dégradée de gauche à droite. |
| | $104^{4/5}$ | Milieu apparent. |
| | $107^{1/3}$ | Milieu apparent d'une assez faible bande, un peu dégradée de gauche à droite. |
| $\alpha$ | $109^{1/2}$ | Bord gauche, presque net, d'une bande très bien marquée et fortement dégradée de droite à gauche. |
| | $110^{1/3}$ | Milieu apparent. |
| | vers $111^{4/5}$ | Bord droit très indécis. |
| $\delta_1$ | $113^{1/4}$ | Bord gauche, peu nébuleux, d'une bande assez bien marquée et notablement dégradée de gauche à droite. |
| | $114^{1/7}$ | Milieu apparent. |
| | vers $115^{3/4}$ | Bord droit très indécis. |
| $\delta_2$ | vers $116^{2/3}$ | Commencement très nébuleux d'une bande portant deux maxima et dont l'ensemble est assez bien marqué. |
| | 118 environ | Commencement du principal éclairage. |
| | 119 environ | Milieu du premier et plus fort maximum. |
| | $121^{1/4}$ envir. | Milieu du second maximum. |
| | vers $122^{1/3}$ | Fin, très indécise de la bande, laquelle se relie à la suivante par un léger fond lumineux. |

| | | |
|---|---|---|
| | $123^{1/5}$ | Bord gauche, peu nébuleux, d'une bande un peu plus faible que $107^{1/3}$ et notablement dégradée de gauche à droite. |
| | $124^{1/3}$ | Milieu apparent. |
| | vers 126 | Bord droit très nébuleux. |
| γ | $126^{1/3}$ | Bord gauche, assez net, d'une bande bien marquée (un peu plus forte que $\delta_1$ $114^{1/7}$) et assez fortement dégradée de gauche à droite. |
| γ | $127^{1/20}$ | Milieu apparent. |
| γ | vers 129 | Bord droit très indécis. |
| ε | $130^{1/20}$ | Bord gauche assez nébuleux, d'une bande sensiblement dégradée de gauche à droite. Très facilement visible, mais sensiblement plus faible que $\delta_1$ $114^{1/7}$. |
| ε | 131 | Milieu apparent. |
| ε | vers $132^{3/4}$ | Bord droit très indécis. |
| | 134 | Milieu apparent d'une faible bande, un peu plus nébuleuse à droite qu'à gauche et reliée à la suivante par un léger fond lumineux. |
| | $135^{1/2}$ | Milieu apparent et maximum de lumière d'une bande très nébuleuse à droite et à gauche, large de 2 divisions environ, notablement plus marquée que 134, un peu plus forte que $107^{1/3}$. Les bandes 134 et $135^{1/2}$ forment un ensemble facilement visible. |
| | 138 environ | Milieu d'une très faible bande nébuleuse, large de 1 div. 5 environ. |

## COMPOSÉS DE L'YTTERBIUM

### § 3. — OXYDE D'YTTERBIUM OU YTTERBINE ($Yb^2O^3$ ou $Yb^2O^3$)

C'est une poudre blanche, infusible, de densité 9,175 et de chaleur spécifique 0,0646. Les acides l'attaquent à la température ordinaire, aisément à l'ébullition. Les solutions sont incolores.

*Hydrate.* — C'est un précipité volumineux et transparent, qui attire de l'acide carbonique à l'air.

## OXYSELS DE L'YTTERBIUM

### § 4. — SULFATE D'YTTERBIUM

*Sel anhydre* ($Yb^2O^3 3SO^3$ ou $Yb^2 3SO^4$). — C'est une poudre blanche et terreuse, de densité 3,793 et de chaleur spécifique 0,1039. Il se dissout avec facilité dans l'eau.

*Sel cristallisé* ($Yb^2O^3 3SO^3 8HO$ ou $Yb^2 3SO^4, 8H^2O$). — Il forme des prismes volumineux, incolores et inaltérables à l'air. Il se dissout avec difficulté dans l'eau, plus facilement dans une solution de sulfate de potassium.

### § 5. — PYROPHOSPHATE D'YTTERBIUM ET DE SODIUM ($Y^2O^3NaO2PO^5$ ou $YbNaP^2O^7$)

Par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'ytterbine, il se forme des prismes rhombiques du sel double, qui est insoluble dans l'acide acétique, mais très soluble dans les acides plus forts (Wallroth).

### § 6. — AZOTATE D'YTTERBIUM

Il forme des prismes volumineux, très solubles. Chauffé, il dégage de l'eau, de l'acide azotique et des vapeurs rouges. Le résidu est aisément soluble dans l'eau bouillante, pourvu que la décomposition ne soit pas poussée trop loin.

### § 7. — SÉLÉNITE D'YTTERBIUM ($Yb^2O^34SeO^2,5HO$ ou $Yb^2Se^4O^{11},5H^2O$)

Une solution de séléniate neutre de sodium donne avec le sulfate d'ytterbium un précipité volumineux et blanc, qui, traité à 60 degrés par une solution d'acide sélénieux, se transforme en petits prismes de la composition donnée plus haut.

### § 8. — OXALATE D'YTTERBIUM ($Yb^2O^33C^2O^3,10HO$ ou $Yb^23C^2O^4,10H^2O$)

Poudre blanche, composée d'aiguilles microscopiques, peu soluble même dans l'eau acidulée. Chauffé à 100 degrés, le sel perd 7 équiv. HO.

## BIBLIOGRAPHIE


DELAFONTAINE. — Sur la présence de l'ytterbium dans la sipylite d'Amherst *Comptes rendus*, LXXXVII, 933 (1878).

LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Examen spectral de l'ytterbine. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 1342 (1879).

MARIGNAC. — Sur l'ytterbine, terre nouvelle, contenu danse la gadolinite. *Arch. des sc. phys. et nat.*, LXIV, 97 (1878). *Comptes rendus*, LXXXVII, 578 (1878).

NILSON. — Sur la nouvelle terre d'ytterbine de Marignac. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad Förhandlingar*, 1879, n° 3, 41.

— — Sur le poids atomique de l'ytterbium. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 3.

THALÉN. — Recherches sur les spectres du scandium, etc. *Ofversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1881, n° 6, 13.

WALLROTH. — Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1883, n° 3, 40.

# LE SCANDIUM

## ET SES COMPOSÉS

PAR

**P.-T. CLEVE**

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

---

Equivalent: Sc = 22,25. Poids atomique: Sc = 44,5.

### § 1. — HISTORIQUE

En 1879, M. Nilson trouva dans l'erbine, extraite de l'euxénite et de la gadolinite, un oxyde nouveau, caractérisé par sa faible énergie basique, par son équivalent peu élevé et par son spectre bien caractéristique. Il appela le radical métallique de cet oxyde *scandium*.

M. Cleve trouva ensuite le même oxyde dans la gadolinite et dans la keilhauite. Il prouva que l'oxyde de scandium a pour formule $Sc^2O^3$, et que le scandium est l'élément dont M. Mendelejeff a prévu l'existence et qu'il a appelé l'ékabore.

M. Nilson a plus tard vérifié les résultats obtenus par M. Cleve et étudié plusieurs composés du scandium.

### § 2. — CARACTÈRES SPECTRAUX

Les sels de scandium ne présentent aucun spectre d'absorption dans la partie visible du spectre. M. Thalén a enregistré les raies suivantes du spectre à étincelles:

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. | |
|---|---|---|---|
| — | — | — | |
| | 6304,0 | 1 | |
| | 6279,0 | 5 | |
| | 6258,0 | 5 | |
| | 6246,0 | 3 | |
| | 6238,0 | 3 | |
| | 6210,0 | 2 | |
| | 6192,5 | 5 | |
| | 6153,0 | 3 | |
| | 6145,0 | 5 | |
| | 6140,0 | 4 | |
| | 6115,0 | 2 | |
| | 6109,5 | 3 | |
| | 6100,5 | 3 | (1) |
| | 6079,0 | 1 | |
| | 6071,5 | 2 | |
| | 6064,0 | 2 | |
| Orange.. ....... | 6037,0 | 1 | |
| | 6016,0 | 4 | |
| | 5918,0 | 5 | |
| | — | Min. | |
| | 5886,5 | Max. | |
| | — | Min. | |
| | 5877,0 | Max. | |
| | 5848,5 | Max. | |
| | — | Min. | |
| | 5842,0 | Max. | |
| | 5809,0 | Max. | (2) |
| | — | Min. | |
| | 5801,5 | Max. | |
| | 5772,0 | Max. | |
| | — | Min. | |
| | 5836,5 | Max. | |
| | — | Min. | |
| | 5723,5 | 4 | |
| | 5716,0 | 4 | |
| | 5710,5 | 2 | |
| | 5707,5 | 4 | |
| | 5699,5 | 2 | |
| | 5686,0 | 2 | (3) |
| | 5683,2 | 4 | |
| Jaune.. ....... | 5671,0 | 2 | |
| | 5667,5 | 4 | |
| | 5665,7 | 4 | |
| | 5656,5 | 2 | |
| | 5640,0 | 3 | |
| | 5590,5 | 5 | |
| | 5564,0 | 5 | |
| | 5526,0 | 1 | (4) |
| | 5519,5 | 3 | |

(1) Lignes élargies vers le rouge.
(2) Lignes faibles élargies vers le rouge.
(3) Groupe très caractéristique.
(4) Très forte.

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. | |
|---|---|---|---|
| | 5513,5 | 3 | |
| | 5484,0 | 3 | |
| | 5481,0 | 3 | |
| | 5451,0 | 6 | |
| Jaune........... | 5445,5 | 4 | |
| | 5391,3 | 3 | |
| | 5374,5 | 4 | |
| | 5355,0 | 3 | |
| | 5348,5 | 3 | |
| | 5541,5 | 6 | (5) |
| | 5340,0 | 6 | (5) |
| | 5339,0 | 6 | (5) |
| | 5317,5 | 5 | |
| | 5284,5 | 4 | |
| | 5257,5 | 4 | |
| | 5239,0 | 2 | |
| | 5218,5 | 5 | |
| | 5210,0 | 5 | |
| | 5117,0 | 5 | |
| | 5100,5 | 6 | |
| | 5098,5 | 4 | |
| | 5086,4 | 6 | |
| Vert............ | 5089,5 | 6 | |
| | 5086,5 | 4,5 | (6) |
| | 5085,0 | 4 | (6) |
| | 5083,0 | 3,5 | (6) |
| | 5081,0 | 3 | (6) |
| | 5075,5 | 6 | |
| | 5070,0 | 4 | |
| | 5063,5 | 5 | |
| | 5030,5 | 1 | |
| | 4991,0 | 6 | |
| | 4979,5 | 6 | |
| | 4973,0 | 6 | |
| | 4953,5 | 5 | |
| | 4921,5 | 6 | (7) |
| | 4908,5 | 6 | (7) |
| | 4838,0 | 6 | (7) |
| | 4833,0 | 6 | (7) |
| | 4827,0 | 6 | (7) |
| | 4753,0 | 6 | |
| | 4743,0 | 3 | (8) |
| Bleu............ | 4739,5 | 3 | (8) |
| | 4737,0 | 4 | (8) |
| | 4733,2 | 4 | (8) |
| | 4728,5 | 4 | (8) |
| | 4669,5 | 2 | |
| | 4572,5 | 6 | |
| | 4556,0 | 6 | |

(5 et 7) Lignes très faibles.
(6 et 8) Groupe très caractéristique.

| Couleur. | Longueur d'onde. | Intensité. |
|---|---|---|
| | 4415,0 | 1 |
| | 4400,0 | 1 |
| | 4385,0 | 6 |
| | 4374,0 | 1 |
| | 4354,5 | 6 [1] |
| Indigo......... | 4324,5 | 1 |
| | 4320,0 | 1 |
| | 4314,0 | 1 |
| | 4306,0 | 6 |
| | 4295,0 | 6 |
| | 4248,5 | 1 |

## § 3. — ÉQUIVALENT

Par la synthèse du sulfate de scandium à partir de l'oxyde, M. Cleve a obtenu, comme moyenne de deux déterminations, le nombre 22,5, et M. Nilson, comme moyenne de quatre déterminations, le nombre 22,01. On peut donc admettre pour le moment, comme le plus vraisemblable, le nombre 22,25.

## § 4. — ÉTAT NATUREL

La scandine accompagne les oxydes d'yttria en très faibles quantités dans les minéraux gadolinite, keilhauite ou yttrotitanite, euxénite et peut-être orthite.

## COMPOSÉS DU SCANDIUM

### § 5. — OXYDE DE SCANDIUM OU SCANDINE ($Sc^2O^3$ ou $Sc^2O^3$)

On l'obtient, par la calcination de l'oxalate, comme une poudre blanche, terreuse et infusible. Densité, = 3,8 (Clève), 3,864 (Nilson et Pettersson). Chaleur spécifique, 0,1530 (Nilson et Pettersson). Les acides attaquent l'oxyde lentement, plus facilement cependant que l'alumine.

*Hydrate.* — Il forme un précipité volumineux et blanc, insoluble dans les alcalis, très soluble dans les acides.

*Extraction de la scandine.* — On obtient, par le procédé ordinaire pour la séparation des terres d'yttria, c'est-à-dire par la fusion des azotates, la scandine parmi l'erbine, l'ytterbine et les terres à équivalent élevé. On peut la séparer de ces oxydes par des décompositions ménagées de l'azotate, le sel de scandium étant décomposé le premier. Le scandium reste insoluble comme sel basique, lorsqu'on traite la masse chauffée avec de l'eau. Il faut répéter cette opération bien des fois.

(1) Ligne double (?).

## § 6. — CHLORURE DE SCANDIUM

Il se dépose d'une solution sirupeuse en aiguilles radiées, peu déliquescentes. Chauffé, il dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique et donne un sel basique qui forme une poudre fine, passant avec facilité à travers le filtre (Cleve).

## OXYSELS DE SCANDIUM

## § 7. — SULFATE DE SCANDIUM

*Sel anhydre* ($Sc^2O^3 3SO^3$ ou $Sc^2 3SO^4$). — On l'obtient par la calcination modérée du sel hydraté. Il forme une poudre blanche, terreuse, de densité 2,579 et de chaleur spécifique 0,1639 (Nilson). Il se dissout aisément dans l'eau, mais avec quelque lenteur. Il forme avec l'eau un liquide opalescent qui bientôt d vient clair.

*Sel hydraté* ($Sc^2O^3 3SO^3, 6HO$ ou $Sc^2 3SO^4, 6H^2O$). — Il cristallise, d'une solution sirupeuse, en écailles minces et mal développées, réunies en mamelons (Nilson).

## § 8. — SULFATES DOUBLES DE SCANDIUM

*Sulfates doubles de scandium et de potassium.* — *a.* $Sc^2O^3 3SO^3, 3KOSO^3$ ou $ScK^6 6SO^4$. — Il a été obtenu d'une solution neutre de sulfate de scandium, dans laquelle on a dissous du sulfate de potassium à saturation. On obtient le sel double en mamelons arrondis, composés d'aiguilles minces. Il est peu soluble dans l'eau pure et insoluble dans une solution saturée de sulfate de potassium (Nilson).

*b.* $Sc^2O^3 3SO^3, 2KOSO^3$ ou $Sc^2K^4 5SO^4$. — Il a été obtenu par l'évaporation à une douce chaleur de la solution acidulée de chlorure de scandium avec du sulfate de potassium. Il forme des croûtes blanches, qui adhèrent fortement au verre. Des solutions acidulées des sels de scandium, le sulfate de potassium ne précipite le scandium qu'incomplètement (Cleve).

*Sulfate double de scandium et de sodium* ($Sc^2O^3 3SO^3, 3NaOSO^3, 12HO$ ou $ScNa^3 3SO^4, 6H^2O$). — C'est une poudre blanche, composée de prismes microscopiques (Cleve).

*Sulfate double de scandium et d'ammonium* ($Sc^2O^3 3SO^3, AzH^4OSO^3$ ou $ScAzH^4 2SO^4$). — C'est une poudre blanche et cristalline (Cleve).

## § 9. — AZOTATE DE SCANDIUM

De la solution de l'oxyde dans l'acide azotique, on obtient après concentration des prismes aplatis et radiés, qui sont déliquescents. Chauffé, le sel se décompose et dégage des vapeurs d'acide azotique en laissant un sel basique, qui forme une poudre fine et insoluble, difficile à séparer par filtration. L'azotate de scandium se décompose plus facilement que les azotates des autres métaux du groupe de l'yttrium.

## § 10. — SÉLÉNITES DE SCANDIUM

*Sel neutre.* — En précipitant le sulfate de scandium par une quantité équivalente de sélénite de sodium, M. Nilson a obtenu un précipité blanc et amorphe qu'il regarde comme le sel neutre.

*Sels acides.* — Lorsqu'on ajoute un excès d'acide sélénieux à la solution d'acétate de scandium, on obtient, d'après M. Cleve, un précipité amorphe et blanc, dont la composition peut être représentée par la formule $3 Sc^2O^3 10 SeO^2, 4HO$. Tandis qu'on obtient, avec les autres terres, les sels caractéristiques $R^2O^3 4 SeO^2$, on n'obtient avec la scandine qu'un mélange de ce sel avec du sel neutre ou peut-être un sel beaucoup moins acide que celui-là.

Par l'évaporation d'une solution d'acide sélénieux avec le sel supposé neutre, M. Nilson a obtenu le sel acide $Sc^2O^3 6 SeO^2, 3 HO$ ou $ScH^3 3 SeO^3$. Il forme des prismes microscopiques groupés en masses arrondies.

## CARACTÈRES ANALYTIQUES DES COMPOSÉS DU SCANDIUM

Les sels de scandium sont, en général, incolores et en partie solubles. Leurs solutions ont une saveur fortement astringente.

La *potasse caustique* et l'*ammoniaque* donnent, avec le chlorure de scandium, un précipité volumineux insoluble dans un excès des réactifs. L'acide tartrique empêche la précipitation par l'ammoniaque à la température ordinaire, mais on obtient un précipité volumineux lorsqu'on chauffe.

Le *carbonate de soude* produit un précipité volumineux qui se dissout dans un excès de réactif.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les sels de scandium ; mais avec du *sulfure d'ammonium,* on obtient un précipité d'hydrate.

Le *phosphate de sodium* produit un précipité volumineux.

L'*acide oxalique* donne un précipité caséeux, qui se transforme en petits cristaux. L'oxalate est plus soluble dans les acides que les oxalates insolubles des autres terres.

Le *sulfate potassique* donne un précipité de sulfate double, insoluble dans une solution neutre et saturée de sulfate de potassium.

L'*hyposulfite de sodium* précipite à l'ébullition les sels de scandium, mais non d'une manière complète.

L'*acétate de sodium* précipite les solutions neutres et étendues à l'ébullition, mais la précipitation ne paraît pas être complète.

Le chlorure de scandium, chauffé au bec de gaz, ne donne aucun spectre.

---

## BIBLIOGRAPHIE

CLEVE. — Sur le scandium. *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 486 (1879).

— Sur le scandium. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1879, n° 7, 3; *Comptes rendus*, LXXXIX, 419.

NILSON. — Scandium, un nouveau métal. *Oefversigt af Kongl Sv. Vet. Akad. Förhandlingar* 1879, n° 3, 47; *Comptes rendus*, LXXXVIII, 645.

— Sur le poids atomique du scandium et sur quelques composés caractéristiques du scandium. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 15; *Comptes rendus*, XCI, 118.

THALÉN. — Sur les raies brillantes spectrales du métal scandium. *Comptes rendus*, XCI, 45.

— Recherches sur les spectres du scandium, etc. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1881, n° 6, 13.

---

# GALLIUM

PAR

M. LECOCQ DE BOISBAUDRAN

Ga = 69,9.

Ce métal a été découvert en 1875 par M. Lecoq de Boisbaudran dans la blende de Pierrefite (Hautes-Pyrénées); il n'existe pas en quantité appréciable dans toutes les blendes, mais seulement dans un grand nombre d'entre elles.

Les zincs métalliques du commerce sont généralement extrêmement pauvres en gallium; plusieurs n'en contiennent pas la moindre trace. En dehors des blendes, la présence du gallium n'a été constatée que dans un échantillon de peroxyde de manganèse de provenance inconnue. La richesse des minerais varie beaucoup; la blende qui a donné le meilleur rendement est celle de Bensberg (Rhîn), mine Lüdrich, galerie Franzisca; MM. Lecoq de Boisbaudran et Jungfleisch ont retiré de 4300 kilogrammes, 62 grammes environ de gallium impur représentant au moins 55 grammes de métal pur; mais ils pensent qu'en évitant certaines pertes inséparables d'une première opération en grand, on arriverait à un rendement d'à peu près 2 centigrammes par kilogramme de blende crue.

Le gallium a été ainsi nommé en l'honneur de la France ou Gaule (*Gallia*).

Les auteurs qui se sont occupés du nouveau métal sont: Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, 1875, 2ᵉ sem., p. 493 et 1100; 1876, 1ᵉʳ sem., p. 168, 1036 et 1098; 2ᵉ sem., p. 611, 636, 663, 824 et 1044; 1878, 1ᵉʳ sem., p. 756, 941 et 1240; 1881, 2ᵉ sem., p. 294, 329 et 815; 1882, 1ᵉʳ sem., p. 695, 1154 et 1227; *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. X, 1877; Lecoq de Boisbaudran et Jungfleisch, *Comptes rendus*, 1878, 1ᵉʳ sem., p. 475 et 577; Jungfleisch, *Bull. Soc. Chim.*, 1879, t. I, p. 50; Dupré, *Comptes rendus*, 1878, 1ᵉʳ sem., p. 720; Berthelot, *Comptes rendus*, 1878, 1ᵉʳ sem., p. 786; Mendeleeff, *Nouvelle Chimie* (en russe), t. II, p. 926; *Comptes rendus*, 1875, 2ᵉ sem., p. 909; Nilson et Petersson, *Comptes rendus*, 1880, 2ᵉ sem., p. 232.

## EXTRACTION

La blende est attaquée à chaud par l'eau régale de telle façon qu'à la fin de chaque opération il reste un petit excès de blende, ce qui assure l'absence de l'acide nitrique dans la liqueur ; on filtre et on réduit par le zinc. Dès que les métaux, tels que plomb, cuivre, cadmium, etc., se sont en majeure partie déposés, le liquide est de nouveau filtré; il faut néanmoins que le dégagement d'hydrogène soit alors encore notable, même à froid, car autrement l'oxyde de gallium aurait déjà commencé à se précipiter. La liqueur est ensuite bouillie en présence de zinc, jusqu'à formation d'un trouble blanchâtre assez abondant: le dépôt contient tout le gallium mêlé à l'alumine, à l'oxyde de chrome et à beaucoup de sous-sels de zinc; la présence de ces derniers est d'ailleurs nécessaire pour la conduite ultérieure de l'opération. On fait passer du gaz sulfhydrique dans la solution chlorhydrique acide du dépôt blanc ; on filtre, puis on ajoute de l'acétate d'ammoniaque (ou de soude) contenant un excès d'acide acétique; on fait de nouveau passer l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc entraîne le gallium, tandis que l'alumine et le chrome sont retenus dans la liqueur acétique. Il est bon de fractionner la précipitation du sulfure de zinc de façon à fixer, par des examens spectraux, l'instant où il ne reste plus de gallium dans la solution. Si le dernier sulfure de zinc donnait encore la principale raie du gallium, il faudrait ajouter un sel de zinc et continuer l'opération.

Les sulfures de zinc gallifères, bien lavés, sont repris par l'acide chlorhydrique ; on chasse l'hydrogène sulfuré par l'ébullition et on traite par le zinc métallique de la même façon qu'il est dit plus haut, en s'abstenant cependant de provoquer la formation d'une aussi forte proportion de sous-sels de zinc.

On peut aussi séparer le gallium de la masse considérable du zinc, en fractionnant au moyen d'ammoniaque (ou de carbonate de soude) la solution chlorhydrique du sulfure de zinc gallifère; toutefois après élimination de l'hydrogène sulfuré par l'ébullition. Les produits sont classés au spectroscope, les premiers dépôts étant les plus riches.

Enfin les carbonates de baryte et de chaux peuvent être utilisés pour précipiter le $Ga^2O^3$ en laissant la majeure partie du zinc dans la solution.

L'oxyde brut, ainsi obtenu, est repris par l'acide chlorhydrique (lorsqu'on s'est servi de $BaO.CO^2$, on sépare la baryte par l'acide sulfurique); la liqueur, additionnée d'un peu de sulfite de soude, est maintenue pendant quelques minutes à l'ébullition; on ajoute alors un petit excès de carbonate de chaux et l'on filtre rapidement, en évitant autant que possible le trop libre accès de l'air. La majeure partie du zinc et du fer est séparée. Ce traitement se répète deux ou trois fois. L'oxyde de gallium, mêlé de carbonate de chaux, est dissous dans l'acide chlorhydrique; on sursature par un léger excès d'ammoniaque et on fait bouillir jusqu'à ce qu'un papier de tournesol, placé d'avance dans le liquide, ait acquis une teinte bien nettement rouge. Il faut remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Le dépôt est repris par de l'acide sulfurique et les sulfates sont évaporés jusqu'à l'apparition des vapeurs blanches. Les dernières traces de

chlore se trouvent ainsi éliminées, ce qui est essentiel, afin d'éviter l'attaque des électrodes de platine lors de l'électrolyse. Les sulfates sont sursaturés *à chaud* par un excès assez notable de potasse caustique exempte de chlorure. On filtre pour séparer les oxydes de fer et d'indium; ce dernier se précipiterait très mal à froid.

Enfin la solution potassique, aussi concentrée que possible, est électrolysée. Pour de petites quantités (quelques centigrammes de gallium), deux ou trois éléments Bunsen moyen modèle suffisent, mais l'opération est toujours longue et il reste du gallium dans la liqueur potassique; on l'en retire en sursaturant d'abord par l'acide sulfurique, puis par l'ammoniaque et faisant longuement bouillir. Les électrodes, en platine, ne doivent pas présenter des surfaces égales; il est nécessaire, pour une bonne réussite, que la positive soit la plus grande (6 à 10 fois plus large que la négative). Le gallium se détache de la lame de platine en pressant celle-ci entre les doigts sous l'eau tiède.

Une modification économique et assez avantageuse de ce procédé d'extraction consiste à opérer la réduction de la liqueur provenant de l'attaque des blendes, non plus par le zinc, mais par le fer; il se dépose alors extrêmement peu de métaux ultérieurement attaquables par l'acide chlorhydrique, tels que plomb, cadmium, etc.; on n'a donc pas besoin d'opérer une première filtration; on fait bouillir immédiatement et longtemps (la réaction du fer est moins rapide que celle du zinc) jusqu'à ce qu'un léger trouble blanchâtre se manifeste. On ajoute alors un petit excès de carbonate de chaux et on filtre rapidement. La liqueur est suffisamment basique lorsqu'elle devient promptement ocreuse à la surface par suite de la peroxydation du protosel de fer au contact de l'air. Il est avantageux de répéter une seconde fois cette opération sur la solution chlorhydrique du mélange de $Ga^2O^3$ et $CaO.CO^2$ en obtenant toutefois la réduction du persel de fer au moyen de sulfite de soude et non plus par le fer métallique. On enlève ensuite la chaux par dissolution dans l'acide chlorhydrique, sursaturation ammoniacale et longue ébullition. La séparation des oxydes de chrome et d'aluminium ne se fait plus au moyen du sulfure de zinc; on l'obtient de deux façons, savoir :

A. La solution chlorhydrique est sursaturée par l'ammoniaque, après addition d'acide tartrique et d'un sel de manganèse; ce mélange étant traité par le sulfure d'ammonium, donne du sulfure de manganèse qui entraine le gallium en laissant l'alumine et l'oxyde de chrome dans la liqueur. Ce traitement est renouvelé jusqu'à complète séparation du gallium. Le sulfure de manganèse, *bien lavé*, est repris par l'acide chlorhydrique; on laisse digérer à froid avec du carbonate de chaux en excès et on suit dès lors la marche indiquée ci-dessus à partir de la séparation de $Ga^2O^3$ et $CaO.CO^2$.

B. La solution chlorhydrique *très acide* (contenant 1/4 à 1/3 de son volume d'acide chlorhydrique concentré) est additionnée de ferrocyanure jaune de potassium. On laisse le précipité se rassembler, on filtre et on lave avec de l'eau contenant 1/4 à 1/3 de HCl concentré. Le cyanoferrure insoluble, bien sec, est calciné. Les oxydes de fer et de gallium sont fondus avec du bisulfate de potassium et la masse est reprise par l'eau ; on sursature cette liqueur par l'ammoniaque et on fait longuement bouillir. Le fer est ensuite séparé du gallium ; d'abord la

majeure partie en traitant par le sulfite de soude et le carbonate de chaux; puis le reste, au moyen de la potasse bouillante.

La séparation de l'oxyde de gallium d'avec l'alumine et l'oxyde de chrome peut encore s'effectuer en additionnant la liqueur d'acétate acide d'ammoniaque (ou de soude) et d'acide arsénieux. Un courant d'hydrogène sulfuré précipite du sulfure d'arsenic gallifère. Ce sulfure est attaqué par de l'eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique; on concentre à chaud pour détruire l'acide nitrique et on traite le liquide *très acide* par l'hydrogène sulfuré, après avoir réduit l'acide arsénique au moyen de l'acide sulfureux. Dans ces conditions, le sulfure d'arsenic n'entraîne plus de gallium; celui-ci se retrouve par simple évaporation de la liqueur.

Au lieu d'attaquer la blende par l'eau régale, on peut la griller sur les tablettes d'un four à combustion de pyrites; le produit de la calcination, étant lessivé, abandonne beaucoup de sulfate de zinc et laisse un résidu basique qui contient tout le gallium; on le dissout dans un acide et on traite ensuite par les procédés indiqués ci-dessus.

### RECHERCHE RAPIDE DU GALLIUM DANS LES BLENDES

Pour essayer une blende, il suffit de l'attaquer par de l'eau régale, de chasser l'acide nitrique par l'ébullition et de traiter à froid par du zinc métallique exempt de gallium. On filtre alors que le dégagement d'hydrogène est encore notable. La liqueur est ensuite bouillie avec du zinc jusqu'à faible trouble blanchâtre. Ce précipité est lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution, aussi concentrée que possible, est examinée au spectroscope. Au besoin, on répète l'opération sur le premier dépôt blanc obtenu. Pour une blende moyennement riche, 10 grammes de minerai permettent d'obtenir très nettement la principale raie du gallium.

### PURIFICATION DU GALLIUM.

Le métal obtenu ainsi qu'il vient d'être dit, contient souvent encore des traces de corps étrangers; ordinairement zinc, chrome, indium. On diminue notablement la proportion de ces impuretés en maintenant le gallium pendant plusieurs heures à 50 ou 60 degrés, d'abord sous une couche d'eau acidulée par HCl, puis dans de la potasse étendue. Cependant il peut être parfois utile de redissoudre le métal et de faire subir à la solution un ou plusieurs des traitements ci-dessus indiqués.

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU GALLIUM MÉTALLIQUE

Le gallium est assez dur, cristallin et cassant; il s'aplatit cependant sous le marteau et possède une certaine flexibilité, surtout en feuilles minces. On l'ob-

tient sous cette dernière forme en le coulant entre des lames de verre parallèles chaudes et refroidissant par l'eau glacée. La couleur du métal solide est le gris avec reflets bleu-verdâtre devenant très marqués quand la lumière s'est réfléchie plusieurs fois entre deux plaques inclinées. En fondant, le gallium perd sa teinte grise et ses reflets bleu-vert, pour acquérir une belle couleur blanc d'argent avec reflets rosés moins prononcés que les reflets bleu-vert de l'état solide.

Peu de métaux cristallisent aussi facilement que le gallium. Quand les cristaux se forment rapidement (en quelques secondes), ils offrent l'aspect d'octaèdres un peu allongés, à peine ou point modifiés par les facettes de la base P. Si la solidification est lente, les faces P se développent au point de produire de larges tables sur le bord desquelles on voit les faces de l'octaèdre réduites à de très petites dimensions. M. de Boisbaudran avait cru trouver dans ces cristaux une légère obliquité; M. des Cloizeaux, sans être absolument affirmatif, pense néanmoins qu'ils sont droits et se rapportent au système quadratique ; leurs faces étant toujours légèrement courbes se prêtent d'ailleurs assez mal à des mesures précises.

Le gallium fond à 30°,15 et se maintient en surfusion avec une facilité extrême. Certains échantillons, placés en tubes clos, ont conservé l'état liquide pendant plusieurs années, bien qu'exposés aux froids de l'hiver et fréquemment agités. La surfusion du gallium cesse immédiatement au contact d'une trace de ce métal solide, mais n'est pas affectée par la présence d'aucun des autres métaux qui ont été essayés.

Le métal ne paraît pas se volatiliser sensiblement à la température du rouge-blanc.

La densité du gallium à l'état solide est 5,96 à la température de 24°,5 et relativement à l'eau à 24°,5. On a trouvé pour le gallium liquide (en surfusion) $D = 6,07$ à la température de 24°,7, toujours relativement à l'eau à 24°,7. Les cristaux de gallium flottent à la surface du métal fondu.

Bien que relativement assez dur, le gallium donne par frottement sur le papier des traces gris-bleuâtre.

La chaleur spécifique du gallium est 0,0802 à l'état liquide (chaleur spécifique atomique, 5,59) et 0,079 à l'état solide (chaleur spécifique atomique, 5,52). La chaleur de fusion a été trouvée égale à $19^{cal},11$, ce qui rapporté au poids atomique 69,9 devient $1^{cal},33$.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU GALLIUM MÉTALLIQUE

Fondu à 40 degrés en présence de l'air, le métal se recouvre aussitôt d'une mince pellicule qui n'augmente pas sensiblement d'épaisseur, même au bout d'un temps fort long ; chauffé au rouge-blanc, il s'oxyde un peu plus, mais toujours très lentement, protégé qu'il se trouve par la couche d'oxyde déjà formée. L'oxygène pur et sec n'exerce pas d'action sensible à 260 degrés. Au rouge naissant, le métal commence à perdre son brillant et se recouvre d'une très

mince pellicule gris-bleuâtre ; au rouge vif, la couche d'oxyde devient plus distincte, mais alors elle empêche l'action ultérieure de l'oxygène.

Le gallium a paru d'abord rester plus longtemps brillant dans l'eau bouillie placée en tube scellé que sous l'eau aérée, mais dans les deux cas il a fini par donner lieu à la formation de flocons blancs d'oxyde, et au bout de quatre ans et demi l'attaque, bien que toujours très faible, était même sensiblement plus considérable dans le tube scellé. Il faut toutefois observer que cette expérience a été faite sur un métal qui contenait encore de faibles traces de corps étrangers, de zinc en particulier.

Le chlore attaque très facilement le gallium à froid ; le métal s'échauffe beaucoup et brûle avec une flamme livide très pâle. Le brome et l'iode se combinent aisément aussi avec le gallium, mais moins énergiquement que le chlore. Dans le cas de l'iode, il faut même chauffer légèrement pour provoquer la réaction qui se continue d'elle-même avec faible explosion, si la masse est un peu notable.

Quand il est pur et en fusion, le gallium n'est que lentement attaqué par les acides ; il faut des heures pour dissoudre un mince globule dans l'acide chlorhydrique, mais l'attaque est énergique, avec vif dégagement d'hydrogène si le globule touche au fil de platine. Le gallium solide est beaucoup plus rapidement attaqué par l'acide chlorhydrique que le métal fondu. L'acide azotique a peu de prise à froid sur le métal ; à chaud, la dissolution s'opère avec dégagement de vapeurs rutilantes. L'eau régale est le plus énergique dissolvant du gallium, encore son action n'est-elle pas très rapide. La potasse aqueuse dissout lentement le métal en mettant de l'hydrogène en liberté.

Quand on porte au rouge une lame de platine recouverte d'une couche de gallium, les deux métaux s'allient, car le gallium n'est plus enlevé par l'acide chlorhydrique, mais l'eau régale le dissout en même temps qu'un peu de platine.

Le gallium, s'allie très aisément à l'aluminium, qu'il dissout au-dessus de 30°,15 et même plus bas s'il est en surfusion. L'alliage ainsi obtenu est liquide à la température ordinaire. Si l'on veut introduire une plus forte proportion d'aluminium, il devient nécessaire de chauffer ; on prépare ainsi des alliages solides, cassants et peu résistants.

Tous ces alliages de Ga et Al sont peu oxydables à l'air, même à chaud, mais ils décomposent vivement l'eau avec un dégagement d'hydrogène qui pour les alliages liquides approche parfois d'avoir la violence de celui qui résulte de l'action du sodium sur l'eau ; en même temps il se forme d'abondants flocons bruns qui blanchissent à l'air. Presque tout le gallium se retrouve à l'état métallique et exempt d'aluminium. La décomposition des alliages solides Ga-Al en présence de l'eau est activée par le contact d'un globule d'alliage liquide. On voit quelquefois une gouttelette d'alliage liquide rester inerte au fond de l'eau, mais elle s'attaque vivement dès qu'un globule du même alliage, déjà en voie de décomposition, vient à la frôler en passant. Il se forme évidemment ici des couples électriques dans lesquels l'aluminium joue le rôle du métal oxydable. Au contact d'une trace de gallium solide, l'alliage Ga-Al liquide laisse déposer des cristaux de gallium possédant les formes ordinaires et ne décomposant plus l'eau. L'activité de l'alliage restant est diminuée.

Si lors de la préparation du gallium par électrolyse d'une solution potassique

de $Ga^2O^3$, la température est maintenue au-dessous de 30 degrés, le métal réduit (qui affecte fréquemment la forme de longues aiguilles) possède ordinairement la propriété de décrépiter et de dégager des gaz quand on le fond sous l'eau ; il se résout alors en une masse butyreuse qui reprend sa fluidité après malaxation sous l'eau tiède. Il est possible qu'une petite quantité de métal alcalin soit réduite en même temps que le gallium et forme un alliage avec lui.

Lorsque la solution potassique électrolysée contient de l'oxyde de chrome, celui-ci paraît se réduire et le chrome s'allier au gallium.

### POIDS ATOMIQUE

Il a été trouvé égal à 69,865, moyenne des deux expériences suivantes :

1° On a dissous du gallium dans l'eau régale, évaporé plusieurs fois en présence d'un excès d'acide nitrique et calciné le sel au rouge-blanc. Poids atomique obtenu : 69,698.

2° De l'alun de gallium et d'ammonium a été fortement calciné, ce qui a conduit à la valeur 70,032.

Les analyses de chlorures anhydres ont confirmé le poids atomique 69,9, lequel toutefois ne doit être considéré que comme une première approximation paraissant seulement être peu éloignée de la vérité.

L'atomicité du gallium est comparable à celles de l'aluminium et du fer, ainsi qu'il ressort de l'existence d'un alun gallo-ammoniacal et de la densité de vapeur du perchlorure (voy. plus loin). L'oxyde ordinaire doit s'écrire $Ga^2O^3$ et le perchlorure $Ga^2Cl^6$.

Il existe un protoxyde non analysé et un protochlorure de la formule brute $GaCl^2$, dont la densité de vapeur n'a pas encore été mesurée.

### SPECTRE

Les composés du gallium, le chlorure en particulier, donnent au spectroscope deux raies très caractéristiques, dont l'une surtout est assez brillante pour révéler la présence de faibles traces du nouveau métal. Le chlorure hydraté ne produit dans la flamme du gaz d'éclairage qu'un spectre très faible et fugitif.

Pour obtenir la réaction sensible, il est donc nécessaire d'avoir recours à l'étincelle d'induction qu'on tire à la surface de la solution. On ne doit pas se servir d'une étincelle trop courte, mais d'une distance interpolaire d'environ 1mm,5 à 2 millimètres de longueur.

| Position sur le micromètre de M. de Boisbaudran. | λ | Observations. |
| --- | --- | --- |
| 129,75 environ commencement.<br>Vers 133,00 maximum de lumière.<br>Vers 136,50 fin. | 509,0 | Bande nébuleuse, à bords vagues, ayant son maximum d'intensité placé vers centre. Intensité modérée. Ne se voit qu'avec une solution de $Ga^2Cl^6$ assez concentrée. Cette bande porte plusieurs raies généralement peu distinctes. |
| α 193,72.................... | 417,0 | Raie étroite *forte*. |
| β 208,90.................... | 403,1 | Raie étroite. Bien marquée, mais beaucoup moins que α 193,72. |

### PROTOXYDE

Cet oxyde prend naissance lors de la réduction ménagée du $Ga^2O^3$ par l'hydrogène au rouge; il se forme aussi quand on traite par l'eau le protochlorure (voy. plus loin); il n'a pas été analysé.

### SESQUIOXYDE ($Ga^2O^3$)

Il est blanc, fixe et infusible, du moins au rouge-blanc. A l'état hydraté, il est très notablement soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque aussi ; ces réactifs en excès ne le précipitent pas d'une solution étendue; il est extrêmement soluble dans la potasse. L'acide tartrique empêche la précipitation de $Ga^2O^3$ par l'ammoniaque. Le sesquioxyde de gallium est précipité par les carbonates ou bicarbonates alcalins dont un excès en redissout une notable proportion ; il est très complètement séparé par le zinc métallique, ainsi que par l'hydrate cuivrique, à chaud ou à froid. Quand il a été très fortement calciné, le $Ga^2O^3$ ne se dissout plus dans HCl, non plus que dans l'acide sulfurique ou la potasse aqueuse, mais il est aisément attaqué par la fusion avec le bisulfate de potasse ou avec la potasse caustique.

Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, le sesquioxyde de gallium paraît se sublimer un peu avec réduction partielle manifestée par l'augmentation de poids d'un tube à ponce sulfurique. Au rouge-cerise, l'hydrogène donne une matière frittée d'un gris bleuâtre, semblable à la pellicule qui se forme par l'oxydation du métal. Cet oxyde bleuâtre ne paraît pas contenir de métal libre; avec l'acide nitrique il ne donne pas de vapeurs nitreuses et il se dissout dans l'acide sulfurique étendu sans dégagement gazeux ; la solution sulfurique réduit le permanganate de potasse. Au rouge très vif, l'hydrogène réduit le $Ga^2O^3$ en partie à l'état métallique.

La chaleur spécifique du $Ga^2O^3$ anhydre a été trouvée égale à 0,1062, ce qui donne 19,54 pour la chaleur spécifique moléculaire.

## SULFURE

L'hydrogène sulfuré ne précipite ni les solutions acétiques, ni les solutions potassiques (ou ammoniacales) de gallium ; cependant l'existence du sulfure de gallium est rendue probable par l'entraînement considérable du gallium de la part des sulfures métalliques qui prennent naissance au sein de liqueurs acétiques ou alcalines chargées d'acide tartrique ; conditions dans lesquelles l'aluminium et le chrome ne sont pas précipités. Le gallium est plus abondant dans les premiers sulfures de zinc, formés par précipitation fractionnée, quand la liqueur est acide ; il se concentre au contraire dans les derniers sulfures lorsqu'on opère en milieu ammoniacal. En présence de beaucoup d'ammoniaque, les premiers sulfures de zinc ne contiennent même pas du tout de gallium et à la fin de l'opération il reste dans la liqueur notablement de zinc et de gallium. Dans une solution chlorhydrique fortement acide, l'entraînement du gallium par les sulfures métalliques n'a plus lieu ; mais lorsque du sulfure de zinc se sépare d'une liqueur chlorhydrique légèrement acide, le gallium est contenu dans le précipité. M. de Boisbaudran a cependant obtenu une substance qui paraît consister en sulfure de gallium, par le traitement sulfhydrique d'une solution concentrée de chlorure de gallium dans l'ammoniaque en excès additionnée de tartrate d'ammoniaque ; il se forme un précipité floconneux blanc. Cette réaction réclame de nouvelles études.

## CHLORURES

Le gallium possède deux degrés de chloruration : $GaCl^2$ et $Ga^2Cl^6$ qu'on obtient à l'état anhydre en attaquant le métal par le chlore dont un excès est employé quand on désire avoir le perchlorure ; il suffit de distiller ce composé une ou deux fois dans l'azote pour l'obtenir pur. Le protochlorure se prépare aisément en chauffant le produit brut de l'attaque du gallium par le chlore, pendant quelques heures, en présence d'un excès de métal. Le perchlorure hydraté se forme quand on dissout du gallium dans l'eau régale ou dans l'acide chlorhydrique à l'air.

## PROTOCHLORURE

L'analyse de ce composé conduit à la formule centésimale $GaCl^2$. Le sel offre l'aspect de cristaux blancs fusibles à environ 164 degrés ; il bout vers 535 degrés. Le $GaCl^2$ se maintient en surfusion avec une facilité extrême ; à l'intérieur de tubes scellés, on voit souvent des gouttelettes rester liquides pendant des années entières. Le protochlorure de gallium se colore parfois en gris et prend un aspect demi-opaque tirant sur celui de la plombagine. Ce chlorure gris fond en un liquide incolore et limpide, lequel se remplit d'abord de cristaux blancs par le refroidis-

sement; la masse n'acquiert la teinte grise qu'un peu après la solidification et par une sorte de recuit, car en refroidissant rapidement le sel fondu on l'obtient tout à fait incolore.

Placé avec ménagement au contact de l'eau, le protochlorure de gallium se dissout en un épais sirop d'où se dégagent lentement des bulles de gaz. L'addition d'une plus grande quantité d'eau rend le dégagement de gaz tumultueux; en même temps il se dépose un corps brun ou gris (évidemment un oxyde inférieur), lequel, abandonné sous l'eau, dégage lentement du gaz à froid et se dissout dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique étendus, en produisant une vive effervescence. La solution récente dans l'acide chlorhydrique réduit énergiquement le permanganate potassique, comme le fait le précipité gris lui-même, mais non l'eau qui le baigne. L'oxyde gris ou brun n'a pas été analysé. Exposé à l'air en présence de son eau mère, le précipité gris (ou brun), après avoir blanchi, se redissout presque totalement à froid, complètement à 100 degrés; cette liqueur n'est pas troublée par un excès d'eau à chaud ou à froid; l'ammoniaque y produit un abondant précipité blanc paraissant être du sesquioxyde. Il semble donc qu'il existe une modification soluble de l'oxychlorure de gallium se comportant tout différemment que les oxychlorures insolubles dont la formation est si facile au sein des solutions neutres ou peu acides du sesquichlorure ordinaire (voy. plus loin).

Le gaz dégagé par l'action de l'eau sur le $GaCl^2$ possède une forte odeur voisine de celle de l'hydrogène sulfuré, mais tirant cependant aussi sur celle de l'hydrogène préparé au moyen du zinc ordinaire. Ce gaz brunit un peu les papiers d'argent, de plomb et de cuivre, mais la liqueur d'où il provient n'a pas cette propriété, il ne contient donc pas d'hydrogène sulfuré. Une faible partie de l'hydrogène ainsi dégagé paraît être combinée au gallium. Avec l'acide azotique un peu fort, le $GaCl^2$ ne brunit presque pas et ne met en liberté que peu ou point de gaz; il y a seulement production de quelques vapeurs nitreuses.

## PERCHLORURE

Ce corps, à l'état anhydre, a pour formule $Ga^2Cl^6$; il cristallise admirablement tant par fusion que par sublimation; il fond à peu de chose près à 75°,5 et bout vers 215-220 degrés, c'est-à-dire dans un bain porté de 215 à 220 degrés; mais la vapeur dégagée est sans doute un peu moins chaude. Il se produit aisément des retards d'ébullition allant jusqu'au delà de 240 degrés. Le $Ga^2 Cl^6$ présente le phénomène de la surfusion, bien qu'à un degré moins prononcé que le protochlorure; sa densité à l'état liquide est environ 2,36 à la température de 80 degrés et relativement à l'eau considérée également à 80 degrés.

La densité de vapeur du perchlorure de gallium, prise à une soixantaine de degrés au-dessus du point d'ébullition (à 273 degrés), a été trouvée égale à 11,9. Théorie pour 2 volumes:

$$Ga^2Cl^6 = 12,2.$$

A des températures supérieures, les effets de dissociation s'accentuent rapidement; ainsi, à 357 degrés, on a obtenu D = 10,00, et à 447 degrés D = 7,8 Observée à faible distance du point d'ébullition, la densité de vapeur s'est montrée notablement supérieure à la densité théorique. A 247 degrés, on a trouvé D = 13,4. Toutes ces densités ont été recherchées par la méthode Dumas; avec l'appareil Meyer, on arrive à des nombres beaucoup plus faibles. Liquéfié par la chaleur, le $Ga^2Cl^6$ absorbe abondamment et très rapidement les gaz, les mettant en liberté au moment de la cristallisation. L'azote est de cette façon largement absorbé, mais le chlore l'est encore davantage; avec ce dernier gaz, le perchlorure fondu devient d'un jaune d'or foncé et abandonne beaucoup de chlore gazeux pendant sa solidification. Cette faculté d'absorber les gaz n'existe pas chez le protochlorure; cela peut expliquer comment le gallium, chauffé avec du $Ga^2Cl^6$, dégage continuellement des bulles de gaz pendant son attaque, en même temps que s'opère la transformation de $Ga^2Cl^6$ en $GaCl^2$.

Lors de la préparation du perchlorure de gallium, le mélange gazeux (azote et chlore) qui traverse l'appareil, bien que ne laissant plus rien se déposer sur les tubes de verre, donne à l'air d'épaisses fumées qui ne perdent qu'une faible partie de leur intensité si les gaz ont traversé de l'eau ou de l'acide chlorhydrique étendu; mais, après leur passage au travers d'une solution de potasse diluée, les gaz ne fument plus à l'air. On retrouve des quantités notables de gallium dans la liqueur potassique.

Mis en présence de l'eau, le $Ga^2Cl^6$ dégage beaucoup de chaleur et se dissout sans coloration; exposé à l'air libre, il tombe en déliquium; la liqueur évaporée à une douce chaleur se dessèche en masse amorphe absorbant de l'eau à l'air et se transformant alors en une gelée qui ressemble à la silice précipitée d'un silicate alcalin par un acide. Cette gelée ne se liquéfie pas à l'air, mais elle est entièrement soluble dans l'eau froide; la solution, abandonnée à l'air, perd son excès d'eau et reprend la forme de gelée. Placé en vase mal fermé, le perchlorure anhydre attire lentement l'humidité et se prend directement en gelée sans liquéfaction ni dessiccation préalables. Au début de ses recherches sur le gallium, M. de Boisbaudran avait obtenu par évaporation lente d'une solution acide de $Ga^2Cl^6$, des aiguilles actives sur la lumière polarisée; il lui a été impossible de réussir de nouveau cette préparation.

Des évaporations réitérées avec un excès d'acide chlorhydrique ou d'eau régale ne paraissent occasionner aucune perte sensible de gallium par volatilisation de chlorure.

Il s'est produit quelquefois, dans des conditions encore mal définies, une modification très volatile du perchlorure de gallium, laquelle se déplace assez rapidement d'un point à un autre du récipient à la simple chaleur de la main; l'aspect des nouveaux cristaux est tout différent de celui des cristaux ordinaires, ces derniers étant beaucoup plus allongés. Le point de fusion de cette modification paraît être le même que celui du chlorure ordinaire; mais, si l'on chauffe brusquement une portion du tube, on voit se former, même à distance du point chauffé, quelques cristaux de forme ordinaire qui envahissent et détruisent rapidement les autres. Il ne se manifeste ni vide ni pression sensibles lors de ces changements isomériques.

### OXYCHLORURES

Les solutions neutres ou très légèrement acides de sesquichlorure de gallium se troublent spontanément au bout de quelque temps en abandonnant un sel blanc qui paraît bien être de l'oxychlorure. Les mêmes solutions se troublent fortement par l'ébullition, mais s'éclaircissent après le refroidissement, sauf à se troubler ensuite lentement d'elles-mêmes à froid.

Quand on évapore à chaud une solution de perchlorure de gallium, il arrive un instant où le sel devient basique ; si alors on étend d'eau, il se dépose un sous-sel blanc, lequel, préparé dans de certaines conditions, ne se dissout qu'assez difficilement dans l'acide chlorhydrique. Le seul oxychlorure bien défini qui ait été analysé s'était formé spontanément, au bout de plusieurs années, dans un tube scellé renfermant du perchlorure hydraté gélatineux ; ce sel s'était transformé en un amas de très petits cristaux isolés, baignés d'un liquide très acide. Les cristaux affectent la forme d'octaèdres modifiés par des facettes cubiques ; ils n'agissent pas sur la lumière polarisée ; ils sont insolubles dans l'eau et dans l'acide nitrique étendu, assez lentement solubles dans l'acide chlorhydrique concentré et rapidement dans la potasse ; leur analyse conduit à la formule brute $Ga^6O^6Cl^6 + 14$ Aq., qu'on pourrait écrire :



$$(Ga^2Cl^6 12 H^2O) + 2(Ga^2O^3, H^2O).$$

On a vu plus haut que le protochlorure de gallium traité par l'eau en présence de l'air donne naissance à une liqueur paraissant contenir un oxychlorure soluble.

### BROMURES

Le gallium donne deux bromures anhydres qui se préparent exactement comme les chlorures en remplaçant le chlore par la vapeur de brome ; ils sont incolores et cristallisent aisément ; leur étude est peu avancée, mais ils se rapprochent beaucoup des chlorures par l'ensemble de leurs propriétés ; ils sont un peu moins fusibles et moins volatils que les chlorures, et, de même que ces derniers composés, se maintiennent aisément en surfusion ; ils n'ont pas été analysés.

### IODURES

Il existe deux iodures anhydres de gallium qu'on obtient en chauffant ensemble le métal et l'iode. La combinaison s'effectue avec déflagration, mais les vases ne sont pas brisés quand on opère sur quelques centigrammes de matière. Les iodures de gallium sont moins fusibles et moins volatils que les bromures ; on

les a peu étudiés. Le protoiodure, qui n'a encore été obtenu qu'à l'état impur, paraît consister en une masse cristalline jaunâtre donnant par la fusion un liquide rouge extrêmement peu volatil. Le periodure offre l'aspect de cristaux transparents incolores ou d'un jaune-citron pâle; sa couleur se fonce notablement par la fusion, mais il n'est pas démontré que cet effet ne soit pas dû à des substances étrangères; il est peu volatil, tout en se sublimant néanmoins facilement dans un tube de verre; il paraît dissoudre la vapeur d'iode lorsqu'il est fondu et devient alors d'un rouge très foncé. Ces iodures n'ont pas été analysés; ils se maintiennent assez facilement en surfusion.

## CYANOFERRURE

Ce composé, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide chlorhydrique, se précipite quand on ajoute du prussiate jaune de potassse à une solution chlorhydrique acide de $Ga^2Cl^6$; à l'état de pureté il est blanc, mais ordinairement un peu de bleu de Prusse se forme en même temps que lui et le teinte; par la calcination, il laisse un mélange d'oxydes de gallium et de fer.

## SULFATES

En attaquant le sous-oxyde de gallium par l'acide sulfurique, on obtient un sel incolore qui réduit le permanganate de potasse et ne fournit pas d'alun en présence du sulfate ammonique; il paraît donc constituer un sulfate de protoxyde.

Le sulfate de sesquioxyde de gallium est incolore, limpide, très soluble dans l'eau, hygrométrique même, mais cristallise très aisément en lamelles dures au toucher; sa forme n'a pas été déterminée. La solution neutre (ou légèrement acide) et étendue se trouble abondamment par l'ébullition pour s'éclaircir après le refroidissement. Cette propriété a quelquefois été mise à profit dans la purification du gallium. La solubilité du sous-sulfate à la température de l'ébullition n'est cependant pas négligeable. La présence d'une quantité considérable d'acide acétique libre empêche la décomposition du sulfate de gallium par l'eau bouillante. Les solutions un peu étendues de sulfate de gallium se troublent spontanément à froid au bout d'un certain temps, avec formation d'un dépôt blanc pulvérulent. Le sulfate neutre ou acide se dissout dans l'alcool à 60 pour 100. En chauffant le sulfate acide jusqu'à presque disparition des vapeurs sulfuriques, on obtient un sel blanc qui paraît être anhydre et se dissout néanmoins dans une petite quantité d'eau; chauffé davantage, le sulfate perd de l'acide, et au rouge vif se transforme en oxyde.

La chaleur spécifique du sulfate anhydre a été trouvée égale à 0,1460, ce qui donne 61,90 pour la chaleur spécifique moléculaire.



ALUN $[(SO^4)^3Ga^2 + SO^4(AzH^4)^2 + 24\ Aq.]$

Ce composé s'obtient aisément en mélangeant les sulfates de gallium et d'ammonium ; en solution, il possède les propriétés du sulfate simple et laisse de l'oxyde par calcination. Son aspect, sa solubilité dans l'eau, etc., le rapprochent tout à fait de l'alun alumino-ammoniacal avec lequel il cristallise isomorphiquement.

### AZOTATE

Il se présente sous la forme d'une masse cristalline blanche, très déliquescente. Chauffé à 200 degrés dans un courant d'air sec, ce sel perd 63,8 pour 100 de son poids ; il se résout en oxyde par la calcination.

### ACÉTATE

Une solution acide et étendue de $Ga^2Cl^6$ n'est pas précipitée à froid par l'acétate d'ammoniaque un peu acide. En liqueur concentrée, une partie du $Ga^2O^3$ se sépare même à basse température. Les solutions étendues d'acétate acide de gallium, modérément riches en acétate d'ammoniaque, se troublent à chaud, abandonnent la plus grande partie de l'oxyde dont il reste cependant toujours des traces sensibles dans la liqueur. Celle-ci, légèrement sursaturée par l'ammoniaque et longuement bouillie, ne laisse déposer que la majeure partie du $Ga^2O^3$ qu'elle avait retenu lors de l'ébullition en présence de l'acétate acide d'ammoniaque. S'il existe dans une liqueur peu de gallium et un grand excès d'acétate acide d'ammoniaque ou de soude, l'ébullition ne provoque pas le dépôt de $Ga^2O^3$, ou n'en sépare qu'une faible portion, même après dilution de la liqueur.

### RÉACTIONS DES SELS DE GALLIUM

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions chlorhydriques, sulfuriques, acétiques, ammoniacales ou potassiques du gallium. On a cependant vu plus haut qu'une solution alcaline concentrée peut donner lieu à un précipité blanc, même en présence de tartrate d'ammoniaque ; mais cet effet se produit dans des conditions exceptionnelles qu'on ne rencontre guère en pratique. En présence d'autres sels métalliques, les composés de gallium se comportent tout différemment. Quand la liqueur contient une proportion notable d'acides minéraux puissants, les sulfures étrangers n'entraînent pas de gallium ; c'est le contraire qui arrive lorsque l'acidité, même très forte, est due à l'acide acétique ou lorsque la liqueur est alcaline ; on obtient alors des sulfures de zinc, argent, cuivre,

manganèse, fer, arsenic, etc., chargés de gallium. Cette réaction, très sensible, est précieuse pour l'extraction et pour la séparation du gallium. Il faut observer que dans une liqueur chlorhydrique ou sulfurique faiblement acide, le sulfure de zinc qui se forme entraîne le gallium.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* ne précipite pas les solutions alcalines de gallium moyennement riches, mais en présence d'autres métaux il se dépose des sulfures qui entraînent le gallium. Les tartrates alcalins n'entravent pas la réaction.

La *potasse caustique* précipite $Ga^2O^3$, que le moindre excès du réactif redissout avec une facilité extrême. Quand la liqueur contient des sels de calcium, fer, indium, etc., les oxydes de ces métaux retiennent, malgré l'excès de potasse, des quantités sensibles de gallium, qu'on retire en reprenant les précipités par l'acide chlorhydrique et répétant plusieurs fois l'opération.

L'*ammoniaque libre* ou *carbonatée* précipite les solutions de gallium. Un excès de réactif redissout une forte quantité de $Ga^2O^3$.

Les *carbonates* et *bicarbonates de soude et de potasse* précipitent $Ga^2O^3$, mais un excès de réactif en redissout des quantités notables.

Les *carbonates de baryte et de chaux* séparent l'oxyde de gallium à froid et à chaud. Il reste néanmoins en solution de faibles traces de gallium.

Le *ferrocyanure jaune de potassium* précipite les sels de gallium *surtout en solution chlorhydrique très acide*, telle, par exemple, que la liqueur contienne 1/4 à 1/3 de son volume d'acide HCl concentré. Cette réaction est très sensible. 1/205000 de gallium est facilement reconnu, et avec quelque précaution on peut aller plus loin encore. Pour de très faibles quantités de gallium, le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps; il est souvent coloré par du bleu de Prusse.

Le *ferricyanure rouge de potassium* n'a pas d'action sur les solutions gallifères.

Le *zinc métallique* ne précipite pas le $Ga^2O^3$, tant que la liqueur est légèrement acide; mais, dès qu'elle devient basique, tout l'oxyde de gallium se sépare sous forme de flocons n'adhérant pas aux lames de zinc. Cette réaction est de la plus grande sensibilité. Les métaux qui sont réduits par le zinc au sein d'une liqueur acide riche en gallium entraînent, mécaniquement ou autrement, des traces de gallium, qu'on retrouve en reprenant ces métaux par un acide et le reprécipitant par le zinc.

Le *fer métallique* sépare à la longue le $Ga^2O^3$; mais, les protosels de fer devenant difficilement basiques, il faut une ébullition très prolongée pour obtenir une séparation complète du $Ga^2O^3$.

Le *cadmium métallique pur* ne précipite que lentement $Ga^2O^3$. Même après une ébullition prolongée, il reste des traces de gallium assez notables dans la liqueur.

## ANALYSE QUANTITATIVE DU GALLIUM

On a vu plus haut, à l'occasion de l'extraction du métal, comment on peut le

séparer des impuretés qui l'accompagnent dans la blende. Les procédés quantitatifs sont encore à l'étude et incomplets ; voici cependant l'indication des réactions qui paraissent être les meilleures.

1° *Zinc métallique*. — L'action ménagée de ce réactif permet d'abord d'éliminer plusieurs métaux qui sont réduits alors que la liqueur est encore au moins un peu acide, savoir : Cu, Pb, Ag, Bi, Au, Se, Hg, In en partie, Sb, As, Sn, Pt, Pd, Tl en partie, etc. On filtre, puis la liqueur est bouillie avec du zinc jusqu'à trouble blanchâtre ; à cet instant l'oxyde de gallium est précipité en même temps que l'alumine, l'oxyde de chrome, le reste de l'oxyde d'indium, une certaine quantité de sous-sels de zinc et d'autres impuretés. En répétant l'opération, on arrive à ne laisser avec l'oxyde de gallium que fort peu de corps étrangers en en dehors du zinc, de l'alumine, du chrome et de l'indium. 1/6 de milligramme de gallium se retrouve aisément et rapidement dans 1 litre de liquide contenant des masses considérables d'autres substances.

2° *Ébullition en présence de l'ammoniaque*. — La solution chlorhydrique ou sulfurique est sursaturée par un léger excès d'ammoniaque et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'un papier de tournesol, placé d'avance dans la liqueur, ait acquis une teinte franchement rouge. Il est essentiel de ne pas laisser le liquide se concentrer et de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Ce procédé peut notamment servir à la séparation d'avec les alcalis et les alcalino-terreux ; sa sensibilité est assez grande, quoique inférieure à celle de la précipitation par le zinc métallique ; la perte paraît s'élever de 1 milligramme à $1^{mg},5$ par litre de liquide ébullitionné.

3° *Carbonates de baryte et de chaux*. — Ces carbonates précipitent fort bien l'oxyde de gallium à froid, après contact de vingt-quatre à quarante-huit heures, et beaucoup plus rapidement à chaud. Le carbonate de baryte offre cet avantage que la baryte s'élimine par l'acide sulfurique, mais l'entraînement de certains autres oxydes (celui de ZnO en particulier) est quelquefois plus considérable que par le carbonate de chaux ; quand on emploie ce dernier réactif, on reprend excès de carbonate, mêlé de $Ga^2O^3$, par l'acide chlorhydrique ; on sursature au moyen d'ammoniaque et on fait bouillir en suivant le procédé n° 2. La perte pour le traitement par $CaO.CO^2$, puis ébullition ammoniacale sur un petit volume, s'élève à environ $1^{mg},5$ par litre de liquide primitif soumis à l'action du $CaO.CO^2$.

4° *Réduction par les sulfites et précipitation par* $CaO.CO^2$ *à chaud*. — La liqueur chlorhydrique un peu acide est additionnée de sulfite de soude (ou traversée par un courant d'acide sulfureux) et maintenue pendant quelques minutes à l'ébullition ; on ajoute alors un petit excès de carbonate de chaux et au bout de quelques instants on filtre rapidement, autant que possible à l'abri de l'air. Cette opération, répétée deux ou trois fois, permet de se débarrasser de quantités considérables de fer. Le zinc se sépare en même temps et très rapidement. Le mélange de $CaO.CO^2$ et de $Ga^2O^3$ est traité comme dans le procédé n° 3. Les dernières traces de fer sont enlevés par la potasse (procédé n° 6). La perte s'élève environ $1^{mg},5$ par litre de liquide primitif traité par $SO^2 + CaO.CO^2$.

5° *Cyanoferrure jaune de potassium*. — La précipitation des sels de gallium par ce réactif offre l'avantage de s'effectuer en liqueur *très acide*, ce qui élimine

plusieurs substances, mais elle a l'inconvénient d'introduire du fer, dont la séparation ultérieure devient nécessaire.

Les cyanoferrures de zinc et d'indium étant insolubles dans l'acide chlorhydrique, la présente réaction ne peut pas servir à la séparation de Ga d'avec Zn ou In ; en revanche, elle est précieuse pour doser très exactement le $Ga^2O^3$ mélangé de beaucoup de sels de chrome, aluminium, glucinium, cérium, didyme, lanthane, samarium, yttrium, erbium, holmium, thulium, thorium, etc., etc.

Le cyanoferrure de gallium, presque toujours souillé d'un peu de bleu de Prusse, est séché et calciné; il faut éviter la présence des chlorures, qui produiraient pendant la calcination une perte par sublimation de chlorure de gallium. Les oxydes sont fondus avec du bisulfate de potasse; on reprend par l'eau et la solution est traitée par le procédé n° 2 ; on obtient de cette façon un mélange de $Ga^2O^3$ et $Fe^2O^3$ attaquable par HCl. Ainsi qu'il a déjà été dit, la réaction du cyanoferrure est très sensible.

6° *Potasse caustique.* — Ce réactif bouillant sépare le gallium d'avec plusieurs métaux tels que Fe, In, Cr en grande partie, Ce, Di, La, Sm, Yt, Er, Ho, Tu, Th, etc.; il faut néanmoins répéter plusieurs fois le traitement, car les oxydes de ces divers métaux entraînent des quantités sensibles de $Ga^2O^3$ qui vont en décroissant à chaque nouvelle opération. Quand il y a beaucoup de fer, on commence par en éliminer la majeure partie au moyen des procédés n° 4 ou n° 10. L'oxyde de gallium dissous par la potasse retient un peu d'oxyde d'indium, tandis que le $In^2O^3$, précipité plusieurs fois, ne retient pas sensiblement de $Ga^2O^3$. On sursature donc la solution potassique gallifère par l'acide chlorhydrique, puis par l'acétate acide d'ammoniaque et on fait passer de l'hydrogène sulfuré; il se forme un peu de sulfure d'indium, qui entraîne une certaine proportion de gallium; ce mélange, repris par HCl, est de nouveau traité par la potasse bouillante. En renouvelant ces opérations, on arrive à une séparation assez satisfaisante.

7° *Sulfures métalliques précipités d'une solution acétique acide.* — L'entraînement par ces sulfures est un excellent moyen de recueillir, dans un état de pureté déjà avancé, des traces de gallium mêlées de masses considérables d'autres substances. On commence par traiter la liqueur chlorhydrique acide par l'hydrogène sulfuré; on filtre, puis on ajoute de l'acétate acide d'ammoniaque et un sel métallique ; enfin on fait de nouveau passer l'hydrogène sulfuré. Ce traitement est renouvelé jusqu'à ce que les précipités soient bien exempts de gallium. Le *sulfure d'arsenic* gallifère est simplement repris par l'eau régale ; l'acide azotique se détruit pendant l'ébullition et la liqueur très acide (dans laquelle l'acide arsénique a préalablement été réduit par $SO^2$) est traitée par l'hydrogène sulfuré, qui cette fois précipite du sulfure d'arsenic exempt de gallium. On n'a plus qu'à évaporer le liquide filtré. Le *sulfure d'argent* est attaqué par l'eau régale et le chlorure d'argent séparé par le filtre.

Quand on emploie le *sulfure de zinc*, on le reprend par l'acide chlorhydrique, on chasse l'hydrogène sulfuré; on fait deux ou trois petites précipitations successives par l'ammoniaque (ou autre alcali), ne s'arrêtant qu'après certitude acquise d'avoir insolubilisé tout le gallium. La masse principale du zinc reste en solution. La petite quantité d'oxydes ainsi obtenue est reprise par l'acide chlor-

hydrique et traitée suivant les cas, par les procédés n° 2, n° 3, n° 4 ou n° 10. La réaction des sulfures étrangers, dans une solution acétique, est fort sensible; le mieux est d'employer le sulfure d'arsenic. L'alumine et les oxydes de chrome, glucynium, didyme, cérium, lanthane, samarium, yttrium, erbium, holmium, thulium, thorium, etc., sont ainsi nettement séparés; mais il faut laver très complètement les sulfures. Il est quelquefois nécessaire de renouveler le traitement pour se débarrasser des dernières traces d'oxydes étrangers retenus dans les précipités par défaut de lavage.

8° *Sulfures métalliques précipités d'une solution alcaline.* — On ajoute de l'acide tartrique à la liqueur potassique ou ammoniacale gallifère; on sursature par un excès de sulfure d'ammonium. Ici les lavages *très complets* sont de rigueur, car la moindre trace de tartrates suffirait à entraver les réactions ultérieures nécessaires pour la séparation du $Ga^2O^3$; il faut donc malaxer avec soin les sulfures deux ou trois fois dans l'eau bouillante et laver à l'eau chaude chargée d'un peu de sulfhydrate. La réaction des sulfures métalliques dans une solution alcaline est très sensible, car 1/6 de milligramme de gallium se reconnaît facilement dans 1 litre de liquide, mais celle du sulfure d'arsenic est encore un peu préférable.

Parmi les sulfures précipitables en solution alcaline, celui de manganèse est particulièrement à recommander; il est repris par HCl et on traite la dissolution par les procédés n° 2 ou n° 3. Lors de l'emploi du procédé n° 2 et afin d'éviter la précipitation de beaucoup d'oxydes supérieurs de manganèse, on doit faire bouillir pendant quelques minutes la solution chlorhydrique acide et ajouter l'excès d'ammoniaque dans la liqueur bouillante; il ne se dépose ainsi, avec le $Ga^2O^3$, que de faibles quantités d'oxyde brun de manganèse, qu'on élimine en répétant une fois l'opération.

9° *Hydrate cuivrique à chaud.* — Ce réactif précipite très complètement l'oxyde de gallium à la température de l'ébullition. 1/6 de milligramme de gallium se retrouve sans perte appréciable dans 1 litre d'une liqueur chargée de beaucoup de matières étrangères; encore n'est-ce point évidemment là que s'arrête la sensibilité de la réaction. Le mélange d'oxydes est repris par un excès notable d'acide chlorhydrique, et on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution. Le gallium se retrouve par évaporation du liquide filtré. Ce procédé est excellent pour séparer le gallium d'avec le zinc, les alcalis, les alcalino-terreux, etc.

10° *Cuivre et protoxyde de cuivre à chaud.* — La solution, seulement un peu acide, est bouillie avec du cuivre divisé pur; quand la réduction du persel de fer est achevée, on ajoute un léger excès de protoxyde de cuivre et au bout de peu de minutes on filtre rapidement.

Le précipité est repris par l'acide chlorhydrique. Au besoin, on dissout le protochlorure de cuivre resté sur le filtre par l'eau régale, dont on détruit ensuite l'acide nitrique en concentrant la liqueur. L'opération se répète trois ou quatre fois. La dernière solution chlorhydrique très acide est traitée par l'hydrogène sulfuré, qui enlève le cuivre et laisse le gallium dissous. Il ne reste plus alors que des traces de fer, qu'on enlève par la potasse (procédé n° 6). Dans le cas actuel, le zinc se sépare aussi complètement que par l'hydrate cuivrique. 1/6 de

milligramme s'extrait ainsi en presque totalité de 1 litre d'une liqueur très riche en zinc et en fer. Le protoxyde de cuivre préparé au moyen du glucose et du tartrate cupro-potassique convient très bien, mais il est indispensable qu'il soit *complètement lavé*, afin d'éliminer les dernières traces de matière organique.

## CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Le gallium a cela de particulier qu'il paraît bien représenter un des éléments hypothétiques dont l'existence semble être nécessaire pour compléter les séries naturelles dans lesquelles viennent se ranger les corps simples déjà connus. On conçoit que la place occupée dans une série par un élément hypothétique permette de prévoir les propriétés principales de ce corps et d'assigner d'avance à son équivalent une valeur approchée. Plusieurs chimistes se sont occupés des classifications au point de vue de ces sortes de prévisions. En ce qui concerne le gallium, nous devons rappeler les recherches de M. Lecocq de Boisbaudran et de M. Mendeleef. M. de Boisbaudran commençait, il y a maintenant plus de vingt ans, des études théoriques destinées à révéler l'existence des éléments inconnus et à définir leurs propriétés; en même temps il examinait expérimentalement un certain nombre de minéraux et de produits d'usines en prenant pour base de ses analyses les réactions présumées des corps hypothétiques.

Ces travaux ne donnèrent d'abord aucun résultat.

Les idées théoriques de M. de Boisbaudran n'ont pas été publiées, mais seulement confidentiellement exposées devant quelques chimistes éminents tels que MM. Dumas et Friedel. Plus tard (en 1869), M. Mendeleef a fait paraître une nouvelle classification des corps simples, d'où ressortait l'indication de l'existence probable de plusieurs éléments encore inconnus, parmi lesquels quelques-uns coïncidaient assez exactement avec ceux dont M. de Boisbaudran s'était occupé. L'incertitude qui régnait alors sur la valeur réelle de ces essais de classification a peut-être empêché qu'on accordât aux conceptions de M. Mendeleef toute l'attention qu'elles méritaient. Mais lorsqu'en 1875 le gallium fut découvert par M. de Boisbaudran et quand, bientôt après, son poids atomique et sa fonction chimique furent clairement établis, l'importance des prévisions de M. Mendeleef frappa tous les esprits. Par l'ensemble de ses propriétés, le gallium correspond au métal placé par M. Mendeleef (sous le nom d'Eka-aluminium) entre l'aluminium et l'indium. Chose remarquable, la densité du nouveau corps est rigoureusement celle annoncée par M. Mendeleef et le poids atomique celui calculé par M. de Boisbaudran.

Cependant plusieurs des qualités chimiques et physiques, bien que voisines de celles que faisait prévoir la théorie, en diffèrent suffisamment pour montrer combien nos connaissances sont encore incomplètes dans cette grande question de la classification naturelle des éléments et surtout pour nous mettre en garde contre les plans de recherches expérimentales uniquement fondés sur les propriétés supposées du corps cherché, déduites de celles des éléments voisins dans la série.

En effet, sauf la densité et le poids atomique (ainsi que la position des raies spectrales qui paraissent correspondre aux raies de l'aluminium et de l'indium), les propriétés du gallium ne semblent point être intermédiaires entre celles de Al et In. L'aluminium fond au rouge, l'indium à environ 176 degrés ; tandis que le gallium se liquéfie déjà à 30°,15. L'aluminium est très ductile, l'indium excessivement mou ; le gallium au contraire est dur, cristallin et cassant.

Dans les précipitations fractionnées, $Ga^2O^3$ ne se place pas régulièrement entre $Al^2O^3$ et $In^2O^3$, car il se dépose avant ces deux oxydes. D'après les prévisions de M. Mendeleef, conformes d'ailleurs à l'analogie des métaux voisins, le sulfure devait se former directement par l'action de l'hydrogène sulfuré et être insoluble dans le sulfure d'ammonium ; en réalité, les sels purs de gallium ne possèdent pas ces propriétés, du moins en solution moyennement concentrée. L'alumine est très peu soluble dans l'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux ; l'oxyde d'indium y est insoluble, tandis que le $Ga^2O^3$ s'y dissout en quantité très notable. En face de ces divergences, doit-on supposer que le gallium appartient, non à la série :


Al, (?), In,

mais à une série parallèle ? ou plutôt ne doit-on pas reconnaître l'insuffisance de nos connaissances qui avait frappé M. de Boisbaudran lorsqu'après de longues recherches expérimentales, conduites d'après les indications de la théorie, il n'était arrivé qu'à des résultats négatifs ? Aussi le gallium n'a-t-il été trouvé qu'en appliquant une méthode analytique indépendante des idées préconçues et agencée de façon à annuler les erreurs commises, non seulement sur les propriétés présumées des corps cherchés, mais encore sur les réactions des substances connues. Quoi qu'il en soit, la possibilité de prévoir l'existence des éléments et d'esquisser d'avance quelques-uns de leurs traits principaux, est un intéressant résultat et un puissant encouragement à cultiver un champ qui promet d'être si fécond.

Le poids atomique du gallium a été calculé, antérieurement à toute mesure expérimentale, de deux façons :

1° D'après les lois d'accroissement des poids atomiques dans les séries naturelles. De cette manière, M. Mendeleef était arrivé au nombre 68 et M. de Boisbaudran au nombre 69,82 (moyenne entre les valeurs maxima 69,97 et minima 69,66) ;

2° Par la comparaison des spectres des trois métaux Al, Ga, In avec ceux d'une série déjà étudiée telle que K,Rb,Cs. Ainsi à une époque où l'on possédait à peine quelques milligrammes de sels de gallium très impurs, M. de Boisbaudran a calculé le poids atomique en considérant les deux raies du gallium comme correspondant : d'une part avec les deux raies violettes de l'aluminium et les deux raies de l'indium ; d'autre part, avec les deux premières raies des groupes quadruples du potassium (jaune), du rubidium (orangé) et du césium (rouge) ; toutes ces raies étant supposées appartenir à un même harmonique d'ordre 3 n.

| Poids atomiques. | | Différences. | | Longueurs d'onde des raies. | | Différences | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al..... | 27,50 | 86,00 | | Al..... | 396,3 / 394,4 | 395,3 | |
| Ga..... | ? | | | | | 14,7 | |
| In...... | 113,50 | | | Ga...... | 417,0 / 403,1 | 410,0 | 5,9 |
| | | | | | | 20,6 | |
| | | | | In...... | 451,1 / 410,1 | 430,6 | |
| | | | | K....... | 583,1 / 581,2 | 582,1 | |
| | | | | | | 42,9 | |
| K.... | 39,10 | | | Rb...... | 629,7 / 620,3 | 625,0 | 17,0 |
| | | 46,26 | | | | | |
| Rb.... | 85,36 | | 1,38 | | | 59,9 | |
| | | 47,64 | | Cs...... | 697,5 / 672,3 | 684,9 | |
| Cs.... | 133,00 | | | | | | |

Dans la série K, Rb, Cs, l'accroissement du poids atomique de Rb à Cs est égal à l'accroissement de K à Rb, plus $\frac{1,38}{46,26}=\frac{2,983}{100}$. L'augmentation de la longueur d'onde de Rb à Cs est égale à l'augmentation de K à Rb, plus $\frac{17,0}{42,9}=\frac{39,63}{100}$. Dans la série Al, Ga, In, l'accroissement du poids atomique de Al à In est 86,00. L'augmentation de la longueur d'onde de Ga à In est égale à l'augmentation de Al à Ga, plus $\frac{5,9}{14,7}=\frac{40,14}{100}$.

Posant la proportion :

| K-Cs λ | | K-Cs Poids at. | | Al-In λ | | Al-In Poids at. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{39,63}{100}$ | : | $\frac{2,983}{100}$ | :: | $\frac{40,14}{100}$ | : | $x$, |

on trouve : $x=\frac{3,0214}{100}$.

Appelant A l'accroissement de poids atomique de Al à Ga, on a pour l'accroissement B de Ga à In : $A \times 1,030214$.

De $A \times 2,030214 = 86$, on tire $A = 42,36$ et $B = 43,64$, ce qui attribue au gallium le poids atomique 69,86.

| | | Différences. |
|---|---|---|
| Al.......... | 27,50 | |
| | | 42,36 (A) |
| Ga.......... | 69,86 | |
| | | 43,64 (B) |
| In........... | 113,50 | |
| | | 86,00 |

En résumé, on a :

| | |
|---|---|
| Poids atomique calculé par la classification (Mendeleef)........................ | 68 |
| Poids atomique calculé par la classification (de Boisbaudran).................... | 69,82 |
| Poids atomique calculé par les spectres (de Boisbaudran).... .................... | 69,86 |

L'expérience a donné plus tard : 69,87.

BOURLOTON — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris

# INDIUM

**Par M. Paul SABATIER**

Professeur à la Faculté des sciences de Toulouse

---

## HISTORIQUE

L'indium fut découvert en 1863 par Reich et Richter. Ces deux chimistes recherchaient le thallium dans une blende de Freiberg. La blende grillée, puis reprise par l'acide chlorhydrique, fournit un résidu salin principalement formé de chlorure de zinc. Ce résidu examiné au spectroscope donna, au lieu de la raie verte cherchée, une très belle raie bleu-indigo. Cette raie, qui n'avait jamais été signalée dans aucun spectre métallique, devait appartenir à un nouveau métal; Reich et Richter le cherchèrent et parvinrent à l'isoler. Ils lui donnèrent le nom d'*indium,* à cause de la raie indigo qui caractérisait si bien le métal (*Journal für praktische Chemie,* LXXXIX, 441).

## ÉTAT NATUREL

L'indium est un métal extrêmement rare: trouvé par Richter dans la blende de Freiberg (Saxe), il existe également en très petite quantité dans la plupart des blendes, où il paraît accompagner le zinc à l'état de sulfure : on l'a signalé dans la calamine d'Oneta. Dans la blende de Freiberg (mine *Himmelfahrt*) Reich et Richter trouvèrent moins de 100 grammes de métal pour 100 kilogrammes de minerai. Cette proportion était encore exagérée. Richter reconnut plus tard que la teneur en indium de la blende de Freiberg varie de 25 à 40 grammes de métal pour 100 kilogrammes de blende.

Une autre blende de Saxe ne contenait que 6 grammes environ pour 100 kilogrammes; la plupart des blendes sont plus pauvres encore et ne conviennent pas pour l'extraction du métal.

Le wolfram contient souvent de l'indium, qui y accompagne des traces de zinc. Hoppe-Seyler a trouvé jusqu'à $22^{gr},8$ d'indium pour 100 kilogrammes, dans plusieurs échantillons de wolfram de provenances diverses.

Le zinc de Freiberg, qui provient des blendes indifères, contient de l'indium en proportion qui paraît d'ailleurs assez variable ; Reich et Richter évaluèrent à 100 grammes le poids d'indium contenu dans 100 kilogrammes de zinc de Freiberg. Mais Winkler n'y en trouva que 45 grammes environ, Meyer seulement 14 grammes.

C'est pourtant du zinc de Freiberg qu'on retire le plus avantageusement l'indium.

On trouve des proportions assez notables de ce métal dans quelques résidus métallurgiques des usines où l'on traite les blendes qui en contiennent, surtout dans les poussières qui se condensent aux cheminées des fours où l'on grille des blendes. Böttger à l'usine Julius, à Gozlar, a trouvé jusqu'à 100 grammes d'indium pour 100 kilogrammes de poussières.

## EXTRACTION

On extrait l'indium, soit du zinc de Freiberg, soit des blendes indifères, soit enfin des poussières riches en indium, qui proviennent des fours à blendes.

L'extraction du métal comprend trois opérations successives qui peuvent chacune s'effectuer de plusieurs manières :

1° On prépare un mélange d'oxyde d'indium et de sesquioxyde de fer, plus ou moins riche en indium.

2° On sépare du mélange d'oxydes, l'oxyde d'indium absolument pur.

3° De l'oxyde d'indium anhydre et pur, on extrait le métal.

### I. PRÉPARATION D'UN OXYDE FERRUGINEUX D'INDIUM

Les méthodes employées diffèrent selon que l'on se sert du zinc, de la blende, ou des poussières indifères ; elles sont pourtant assez voisines et reposent sur les propriétés suivantes de l'indium métallique.

L'indium, qui donne un sulfate soluble, est complètement précipité de ses dissolutions par le zinc métallique.

Il est complètement précipité par l'ammoniaque en hydrate d'oxyde, tout à fait insoluble dans un excès du réactif.

Il n'est pas précipité par l'acide sulfhydrique en solution acide ; il l'est au contraire complètement en solution neutre très étendue d'eau.

1° *Emploi du zinc de Freiberg.* — Le zinc de Freiberg contient, outre les traces d'indium, du plomb, du cuivre, du cadmium, de l'arsenic, du fer. Tout d'abord il convient de se débarrasser de la majeure partie du zinc.

Dans ce but, on attaque le zinc brut par une quantité d'acide sulfurique étendu, ou d'acide chlorhydrique étendu, insuffisante pour qu'il y ait dissolution totale. Dans ces conditions, il reste un résidu floconneux formé de métaux : on le

laisse séjourner pendant huit jours au contact de la solution zincique, ou bien on fait bouillir le tout pendant quelques heures.

Le précipité spongieux, qui subsiste alors, est composé d'un peu de zinc, avec les métaux qui lui étaient associés, plomb, cuivre, cadmium, arsenic, fer, indium (Reich et Richter, Winkler (1)).

On peut opérer par diverses méthodes.

A. *Méthode de Reich et Richter.* — Le résidu métallique est redissous dans l'acide azotique. On ajoute de l'acide sulfurique, qui précipite la majeure partie du plomb à l'état de sulfate insoluble. On étend de beaucoup d'eau, et dans la liqueur rendue très peu acide on fait passer de l'acide sulfhydrique, qui précipite le reste du plomb, le cuivre, le cadmium, l'arsenic, l'indium, et un peu de zinc et de fer.

Les sulfures recueillis sont redissous dans l'acide chlorhydrique, et, après avoir chassé par l'ébullition l'hydrogène sulfuré formé, on ajoute un excès d'ammoniaque dans la liqueur filtrée. L'oxyde d'indium et l'oxyde de fer se précipitent seuls, mais en entraînant un peu d'oxyde de zinc et de cadmium.

Pour s'en débarrasser, on redissout les oxydes dans l'acide chlorhydrique, et on ajoute de l'ammoniaque en excès, qui reprécipite les oxydes d'indium et de fer.

On recommence plusieurs fois la dissolution et la reprécipitation, afin d'être bien sûr que tout le zinc et tout le cadmium ont été dissous par l'ammoniaque. Il reste le mélange d'oxyde d'indium et de sesquioxyde de fer.

B. *Méthode de Winkler.* — La mousse métallique étant placée dans une capsule de porcelaine, on y ajoute son poids d'acide sulfurique concentré : il se forme ainsi une bouillie, qui, abandonnée à elle-même, s'échauffe beaucoup, de telle manière que la plus grande partie de l'acide excédant est chassée.

Il reste une masse sèche, d'un blanc grisâtre, constituée par des sulfates encore imprégnés d'acide libre. On s'en débarrasse en la chauffant au rouge naissant dans un creuset de terre.

Le résidu blanc est broyé et jeté dans l'eau froide, que l'on chauffe jusque vers 100 degrés. Les sulfates de cuivre, de cadmium, de zinc, de fer, d'indium, se dissolvent seuls : le sulfate de plomb demeure insoluble.

La liqueur filtrée est additionnée d'un excès d'ammoniaque qui précipite seulement le mélange d'oxyde d'indium et de sesquioxyde de fer, encore souillé par de petites quantités de zinc et de cadmium, dont on pourrait se débarrasser par une reprécipitation, comme on l'a vu plus haut (méthode A).

C. Si le zinc contient beaucoup de fer, le mélange qui renferme l'oxyde d'indium renferme, d'après la méthode précédente, un grand excès de sesquioxyde de fer. La méthode suivante, qui est une combinaison des deux procédés A et B, fournit un oxyde d'indium ferrugineux beaucoup plus pur.

(1) 10 kilogrammes de zinc de Freiberg ont donné à Winkler 208 grammes de ce résidu métallique.

La mousse métallique est dissoute dans l'acide nitrique. Le liquide obtenu est additionné d'acide sulfurique, qui sépare la plus grande partie du plomb. On filtre, et on neutralise exactement à chaud avec du carbonate de soude. La liqueur neutre fortement étendue est traitée par l'hydrogène sulfuré, qui sépare une partie des sulfures : une partie de l'indium reste encore dans le liquide devenu acide.

On filtre, on neutralise de nouveau par le carbonate de soude, et on traite par l'acide sulfhydrique, qui précipite le reste des sulfures.

Ces sulfures, qui sont à peu près dépourvus de fer, peuvent être traités avantageusement par la méthode qui précède (B).

2° *Emploi des blendes indifères.* — D. *Procédé de Reich et Reichter.* — On dissout dans l'acide nitrique la blende réduite en poudre fine.

La solution est traitée par l'acide sulfhydrique, qui précipite le cuivre, le plomb, le cadmium, l'étain, l'arsenic, et aussi le molybdène, qui se trouve souvent dans les blendes traitées.

La liqueur filtrée est oxydée par l'acide azotique, afin de ramener le fer au maximum, puis additionnée d'un excès d'ammoniaque, pour dissoudre la majeure partie du zinc.

Le précipité, qui est formé principalement de sesquioxyde de fer, avec de l'oxyde de zinc, et qui renferme l'indium, est redissous par l'acide acétique : la solution acétique traitée par l'hydrogène sulfuré dépose à l'état de sulfure tout le zinc qui reste encore, ainsi que tout l'indium, avec une partie du fer.

Le mélange des sulfures est redissous dans de l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique. On ajoute un excès d'ammoniaque, qui précipite les hydrates d'indium et de fer, et qui dissout la majeure partie du zinc.

En recommençant plusieurs fois ces solutions et précipitations, on obtient un mélange d'oxyde d'indium et de sesquioxyde de fer.

E. Weselsky grille la blende, puis l'attaque par de l'acide chlorhydrique additionné de 1 dixième d'acide nitrique : la liqueur obtenue, étendue d'eau et filtrée, est exactement neutralisée par addition de carbonate de soude. On ajoute de l'hyposulfite de soude, et on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Le précipité, d'abord jaune, est devenu noir. A ce moment, sans filtrer, on traite par le carbonate de baryte, qui précipite l'indium et non le fer. Le dépôt contient l'indium et des sulfures de plomb, de cuivre, d'arsenic, ainsi qu'un peu de fer. On le redissout dans l'acide chlorhydrique. On filtre, et dans le liquide filtré acide on fait passer de l'hydrogène sulfuré, qui précipite le reste du plomb, du cuivre et de l'arsenic. On filtre de nouveau, le liquide filtré traité par le carbonate de baryte donne le carbonate d'indium, retenant encore un peu de fer et de zinc. Il sera traité comme un oxyde ferrugineux. (*Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, 443.)

F. *Procédé de Winkler.* — La blende, préalablement réduite en poussière fine, est grillée au rouge sombre. Le résidu contient avec beaucoup de sulfate de zinc, l'indium, à peu près tout entier à l'état de sulfate : il y a peu d'autres

sels solubles. On reprend par l'eau qui donne une solution incolore qui contient un peu de fer ; on ajoute de la grenaille de zinc, et on porte à l'ébullition : le zinc précipite tout l'indium à l'état métallique, en même temps que le cuivre, le cadmium, le plomb, que renfermait la liqueur. Cette masse spongieuse métallique est traitée par l'un des procédés A, B, C. (*Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 414.)

Schrötter et Kachler (*Journal für praktische Chemie*, t. XCV, 441) ont employé un procédé semblable.

Stolba a proposé de modifier comme il suit le procédé de Winkler :

La blende indifère, finement pulvérisée, est mélangée avec 1 dixième de gypse calciné, et moulée en briquettes de 4 à 5 pouces de diamètre, dans l'épaisseur desquelles on pratique pendant le moulage des trous de 2 lignes de diamètre, espacés de 1 pouce à $1^p,5$. Ces disques desséchés sont soumis à un grillage prolongé pendant quatre à six heures. La matière, devenue rouge-ocre, est réduite en poudre, et attaquée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. La solution obtenue qui contient l'indium est mise avec de la grenaille de zinc dans un vase de cuivre et portée à l'ébullition. L'indium, le cuivre, le cadmium, le plomb, sont déplacés en une boue métallique, qui sera traitée par l'un des procédés A, B, C. (*Dinglers Polytechn. Journal*, CXCVIII, 223. — *Chemisches Centralblatt*, 1870, 758.)

Le procédé de Stolba paraît donner de bons résultats : le grillage y est absolument complet, les métaux sont transformés en oxydes, parmi lesquels le sesquioxyde de fer est devenu insoluble dans les acides étendus.

3° *Emploi des poussières des fours à zinc.* — Böttger, qui a signalé la présence de l'indium dans les poussières que l'on recueille dans les cheminées des fours à blende, a indiqué un procédé de traitement que nous allons décrire en peu de mots.

On fait bouillir les poussières avec de l'acide chlorhydrique ordinaire du commerce ; dans le liquide obtenu, on ajoute des lames de zinc, et on laisse séjourner cinq à six heures à la température ordinaire. On obtient une mousse métallique noirâtre formée de cuivre, de cadmium, d'arsenic, de thallium et d'indium. On lave à l'eau, puis on fait bouillir avec une solution concentrée d'acide oxalique, qui dissout le cadmium, le thallium et l'indium. On étend d'eau, on filtre, et on ajoute un grand excès d'ammoniaque, qui précipite seulement l'oxyde d'indium : le précipité floconneux est lavé à l'ammoniaque étendue chaude, puis à l'eau chaude, jusqu'à ce qu'une petite portion de l'oxyde essayée ne donne plus les raies du thallium. On obtient ainsi un oxyde d'indium ferrugineux. (*Journal für praktische Chemie*, XCVIII, 27.)

Ce procédé ne conviendrait pas, d'après Winkler, pour le traitement du zinc de Freiberg (*Journal für praktische Chemie*, XCVIII, 345).

## II. PRÉPARATION DE L'OXYDE D'INDIUM PUR

Les diverses méthodes précédemment décrites donnent un mélange d'oxyde

d'indium et de sesquioxyde de fer, contenant aussi parfois quelques traces de zinc ou de plomb.

Reich et Richter se servaient, pour séparer l'indium du fer, d'une méthode incommode : ils dissolvaient l'oxyde ferrugineux dans l'acide chlorhydrique dans la liqueur ils versaient une quantité insuffisante de carbonate de soude ou d'ammoniaque, qui précipitait le fer avant de précipiter l'indium : ce dernier était précipité dans la liqueur filtrée résultante. Finalement on parvenait à séparer l'indium tout entier à l'état d'hydrate d'oxyde pur, par une série de précipitations fractionnées identiques.

Plusieurs méthodes plus sûres ont été indiquées pour effectuer cette séparation, elles s'appuient sur les faits suivants de l'histoire des deux métaux : le carbonate de baryte précipite totalement l'indium ; il ne précipite pas les sels de fer au minimum, mais il précipite complètement les sels ferriques.

L'acide sulfhydrique précipite tout l'indium des solutions neutres étendues, il ne précipite pas le fer au minimum.

Le cyanure d'indium est soluble dans le cyanure de potassium ; mais, dans les liqueurs étendues bouillantes, il se détruit totalement en donnant de l'hydrate d'oxyde : dans ces conditions le fer reste dissous.

L'indium forme un sulfite basique absolument insoluble ; le fer donne des sulfites très solubles.

1° *Procédé du carbonate de baryte* (Winkler). — L'oxyde ferrugineux est redissous dans la quantité d'acide chlorhydrique strictement nécessaire.

Le liquide est traité par l'acide sulfureux, qui ramène le fer au minimum d'oxydation ; on ajoute du carbonate de baryte, en opérant à l'abri de l'air pour éviter la formation des sels ferriques. L'indium se trouve précipité totalement à l'état de sel basique, souillé encore d'un peu de fer.

Ce carbonate sera de nouveau dissous dans l'acide chlorhydrique, et, après addition d'acide sulfureux, la solution sera traitée par le carbonate de baryte, qui précipite de nouveau un sel d'indium plus pur.

En recommençant plusieurs fois cette opération, on arrive à un précipité basique d'indium absolument dénué de fer. On peut le calciner pour en tirer l'oxyde anhydre, mais il vaut mieux le redissoudre encore une fois dans l'acide chlorhydrique pur, et précipiter la solution par un excès d'ammoniaque. L'hydrate d'oxyde obtenu, tout à fait privé de fer et de zinc, est calciné au rouge sombre et fournit de l'oxyde d'indium anhydre pur.

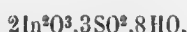
2° *Procédé de l'acide sulfhydrique* (Winkler). — La solution de l'oxyde brut d'indium dans l'acide chlorhydrique est additionnée d'un équivalent de chlorure de sodium. On évapore à siccité au bain-marie ; on reprend par l'eau froide le résidu salin presque neutre, et dans la liqueur on ajoute à saturation de l'acide sulfhydrique. La majeure partie de l'indium se précipite à l'état de sulfure. Le liquide filtré est évaporé à siccité et de nouveau saturé d'hydrogène sulfuré, qui précipite le reste du sulfure d'indium.

Le sulfure d'indium est d'ailleurs dissous dans l'acide chlorhydrique, et, après avoir chassé par l'ébullition l'acide sulfhydrique, on précipite par un excès

d'ammoniaque l'oxyde hydraté. Celui-ci est transformé au rouge sombre en oxyde anhydre.

3° *Procédé par le cyanure de potassium* (R. Meyer). — L'oxyde ferrugineux est dissous dans l'acide sulfurique. On neutralise à peu près complètement la liqueur chaude, en ajoutant du carbonate de soude, puis on y verse du cyanure de potassium, qui détermine un précipité volumineux. On ajoute un excès de cyanure pour redissoudre le précipité. On étend beaucoup, de manière à décupler le volume de la solution, puis on porte à l'ébullition : le cyanure d'indium est décomposé, et tout le métal se dépose en oxyde hydraté, lourd, amorphe, facile à laver. Le fer reste tout entier dans le liquide.

4° *Procédé par le sulfite* (Bayer, *Ann. der Chemie und Pharmacie*, CLVIII, 372). — L'oxyde brut est dissous dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique. Le liquide obtenu est additionné de bisulfite de soude et porté à l'ébullition, que l'on maintient tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux. L'indium se précipite seul et en totalité à l'état de sulfite basique :



$$2In^2O^3,3SO^2,8HO,$$

poudre blanche cristalline, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide sulfureux dissous. Cette dernière propriété permet de la purifier encore par cristallisation nouvelle : on la dissout dans une solution froide d'acide sulfureux, puis on chasse le gaz par l'ébullition ; on obtient le sulfite parfaitement pur. Ce sulfite calciné donne l'oxyde anhydre mélangé avec un peu de métal.

## III. PRÉPARATION DE L'INDIUM MÉTALLIQUE

Pour obtenir l'indium métallique, on réduit l'oxyde anhydre pur par l'hydrogène ou par le sodium.

On pourrait aussi se servir du charbon comme agent réducteur, mais il faut alors, pour avoir une réduction complète, élever beaucoup la température ; une partie du métal est volatilisée et perdue.

1° *Emploi de l'hydrogène.* — Reich et Richter plaçaient l'oxyde dans un creuset de Rose, en porcelaine, c'est-à-dire dans un creuset dont le couvercle était muni au centre d'un tube abducteur permettant de faire affluer le gaz au centre du vase : au début on fait arriver un courant d'hydrogène sec assez lent pour qu'il soit entièrement consommé et ne vienne pas brûler entre les bords du creuset et son couvercle. On laisse refroidir dans un courant de gaz. On trouve le métal en petits globules d'un blanc d'argent ; on les jette dans un bain de cyanure de potassium fondu et on chauffe au rouge vif, en agitant longtemps et fortement le creuset. Dans ces conditions, les petites gouttes fondues se rassemblent en un culot d'indium pur.

L'hydrogène peut, dans cette préparation, être remplacé par du gaz d'éclairage.

2° *Emploi du sodium.* — Pour obtenir des quantités un peu notables d'indium, Winkler préfère se servir du sodium (*Journal für praktische Chemie*, CII, 278).

L'oxyde, pulvérisé finement, est mélangé avec un poids à peu près égal de sodium coupé en rondelles minces. Ce mélange est jeté dans un creuset de porcelaine de grande dimension, et recouvert d'une épaisse couche de sel marin desséché. Le creuset étant disposé à l'intérieur d'un creuset d'argile bien couvert, on chauffe doucement : une vive réaction se produit; quand elle a cessé, on élève progressivement la température jusqu'au rouge sombre.

On trouve un culot qui contient à la fois de l'indium et du sodium ; pour se débarrasser de ce dernier, on traite par l'eau froide la masse brisée en menus morceaux. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, le résidu est lavé à l'eau froide, puis à l'alcool et à l'éther, enfin chauffé dans un creuset de porcelaine avec du cyanure de potassium en fusion.

Le métal obtenu est cassant et retient encore du sodium. Pour le purifier, on le brise en morceaux de 1 à 2 grammes au plus, et on projette ces fragments dans du carbonate de soude maintenu fondu dans un creuset de porcelaine, en couche mince de 1 à 2 millimètres. Il s'élève des flammes de sodium, et bientôt le bain métallique se recouvre d'une pellicule d'oxyde.

L'opération est alors terminée, le culot refroidi est malléable, et ne contient plus de sodium.

## PROPRIÉTÉS DE L'INDIUM MÉTALLIQUE

*Propriétés physiques.* — L'indium est d'un blanc d'argent, voisin de la couleur du platine.

Il est très ductile et plus mou que le plomb ; comme lui, il marque sur le papier et se laisse couper au couteau. On peut le réduire en feuilles très minces.

Il est susceptible d'un très beau poli, qu'il conserve d'ailleurs à l'air.

Il ne paraît pas être cristallin.

L'indium fond à 176 degrés (Winkler). Il est donc beaucoup plus fusible que le zinc et le cadmium, et même que l'étain, qui ne fond que vers 220 degrés. Mais il est moins volatil que le cadmium, et même que le zinc, d'après Winkler, qui n'a pu le distiller dans des vases de verre remplis d'hydrogène. D'après ce chimiste, même à la température de fusion du verre, on n'obtient pas trace de volatilisation, et la flamme de l'hydrogène qui sort du vase ne prend aucune coloration spéciale.

Pourtant Schrötter (*Wien. Akad. Anz.*, 1867) a réalisé sa sublimation partielle dans l'hydrogène sous forme de petits globules très brillants.

Sa densité est, d'après Reich et Richter, 7,11 à 7,147 quand il est fondu, 7,277 quand il est laminé (température voisine de 20 degrés).

D'après Winkler, au contraire, sa densité ne change pas par le martelage. Il l'a trouvée égale, pour une température de 16°,8, à :

7,421 (métal fondu),
7,422 (métal écroui).

Le coefficient de dilatation linéaire de l'indium, mesuré par Fizeau, est à 40 degrés de 0,0000417 ; il varie d'ailleurs avec la température. De zéro à 100 degrés le coefficient de dilatation moyen est 0,0000459. (*Comptes rendus*, LXVIII, 1125.)

D'après Winkler, la fusion de l'indium a lieu sans changement notable de volume, car le métal fondu dans un tube de verre mince, s'y solidifie sans briser le tube et sans contraction appréciable.

Sa chaleur spécifique mesurée par Bunsen a été trouvée comprise entre 0,0565 et 0,0574, entre zéro et 100 degrés.

L'indium est électro-négatif par rapport au cadmium et au zinc (Schrötter, *Journal für praktische Chemie*, XCV, 442). L'étude des propriétés électriques de l'indium, résistance, thermo-électricité, électrochimie, a été faite en partie par Th. Ehrard.

*Propriétés chimiques.* — L'indium ne s'oxyde pas à la température ordinaire dans l'oxygène ou dans l'air sec. D'après Reich et Richter, l'air ordinaire ne l'altère pas et ne diminue point l'éclat de sa surface. Cependant dans l'air humide chargé d'acide carbonique, il s'oxyde à la longue, mais bien plus lentement que le zinc et le cadmium (Winkler).

Le métal chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, vers 200 degrés, ne s'oxyde pas davantage, et la surface du bain demeure brillante.

Si on élève la température, il se forme des pellicules grises de sous-oxyde, qui, à mesure que l'on chauffe davantage, prennent des colorations irisées, et finalement deviennent jaunes.

Si on chauffe l'indium au rouge vif, il s'enflamme et brûle avec une flamme violette, en produisant des fumées brunes d'oxyde qui se déposent lourdement en une couche jaune sur les parois du creuset.

L'indium ne décompose pas l'eau froide ; il n'agit pas davantage sur l'eau bouillante.

Si on chauffe ce métal avec du soufre, jusqu'à 200 degrés on n'a pas de combinaison ; mais au voisinage du rouge l'union a lieu avec incandescence, et fournit un sulfure brunâtre.

Le chlore à froid attaque lentement l'indium, qui se recouvre d'une pellicule blanche de chlorure. Si on chauffe doucement le métal dans un courant de chlore, il se forme promptement une masse fondue brune qui paraît être un sous-chlorure et qui donne des fumées blanches de chlorure.

Au rouge sombre, l'indium brûle dans le chlore avec une flamme jaune verdâtre, et se transforme totalement en chlorure, qui se sublime en écailles cristallines blanches (Winkler).

Les vapeurs de brome attaquent le métal légèrement chauffé. Il en est de

même de l'iode : un mélange d'iode et d'indium, porté à une température peu élevée, réagit vivement avec dégagement de chaleur.

En présence des acides, l'indium se comporte comme le cadmium, mais avec une activité moindre.

L'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendus ne le dissolvent à froid qu'avec une extrême lenteur, en dégageant de l'hydrogène. A chaud la réaction va beaucoup plus vite.

Il se dissout rapidement, surtout à chaud, dans l'acide chlorhydrique concentré, en donnant de l'hydrogène. L'acide sulfurique concentré donne à froid un dégagement d'hydrogène et un sulfate anhydre d'indium qui se précipite en poudre blanche insoluble (Winkler); à chaud, il se comporterait comme avec le cadmium.

L'acide azotique attaque vivement l'indium, de même que le cadmium, surtout si on élève la température : il se dégage du bioxyde d'azote (Winkler).

L'acide acétique ne dissout pas l'indium métallique (Winkler). L'acide oxalique le dissout.

La potasse ou la soude concentrées, même bouillantes, ne l'attaquent pas.

*Équivalent et poids atomique.* — Reich et Richter, en dissolvant un poids connu de métal dans l'acide azotique, précipitant par l'ammoniaque et chauffant au rouge l'oxyde, trouvèrent que le poids d'indium qui est uni à 8 d'oxygène est 37,07.

En partant du sulfure, ils trouvèrent 37,19.

Winkler reprit cette détermination par plusieurs procédés.

D'abord, comme Reich et Richter, en dissolvant le métal dans l'acide nitrique, précipitant par l'ammoniaque et chauffant au rouge, il obtint 37,81.

En attaquant l'indium par l'acide azotique, puis calcinant l'azotate formé, il trouva 37,92.

Enfin, en précipitant par l'indium métallique du chloraurate de sodium, parfaitement neutre et pur, et pesant la quantité d'or déplacé, il obtint 37,86.

Des nombres de Winkler, on tire en moyenne 37,86.

Bunsen en calcinant le nitrate est arrivé à un nombre voisin, 37,82.

Si l'on adopte InO pour la formule de l'oxyde, alors l'équivalent sera In = 37,8.

Cette manière de voir semble tout d'abord convenir, à cause des analogies assez étroites qui relient l'indium avec le zinc et le cadmium. Alors on prendrait comme poids atomique :

$$\text{In} = 75,6,$$

qui, d'après ce qui a lieu pour les deux autres métaux, occuperait à l'état gazeux 8 volumes.

Cependant Bunsen, ayant mesuré la chaleur spécifique de l'indium, constata que le produit par l'équivalent :

$$0,0570 \times 37,8 = 2,1546,$$

a une valeur beaucoup plus petite que pour les deux autres métaux voisins, 3,1 pour le zinc.

Si l'on adopte la formule $In^2O^3$, l'équivalent devient les 3/2 de 37,8, c'est-à-dire 56,7. Alors le produit de la chaleur spécifique par ce nombre sera :

$$0,0570 \times 56,7 = 3,23,$$

valeur qui vérifie la loi des chaleurs spécifiques à l'état solide. Bien que cette loi n'ait qu'un faible caractère de certitude, on a adopté de préférence la formule $In^2O^3$, avec :

$$In = 56,7.$$

Le poids atomique serait :

$$In = 113,4.$$

L'indium se trouve ainsi rapproché de l'aluminium et du fer. La découverte par Rœssler (*Journal für praktische Chemie* [2], VII, 14) d'un véritable alun d'indium octaédrique, à 24 équivalents d'eau, est venue fournir un puissant argument à cette manière de voir.

Victor et Carl Meyer (*Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1879, 609), ayant mesuré la densité de vapeur du chlorure d'indium, ont trouvé que :



$$In^2Cl^3. \quad ou \quad InCl^3,$$

représente 4 volumes.

Au contraire, $FeCl^3$,$AlCl^3$, ne correspondent qu'à 2 volumes. Tandis que la molécule de chlorure d'aluminium est $Al^2Cl^6$, la molécule de chlorure d'indium est :



$$InCl^3, \quad ou \quad InCl^3.$$

L'indium n'est donc nullement comparable à l'aluminium et au fer ; c'est un métal triatomique, que l'on doit ranger à côté de l'antimoine, du bismuth, de l'arsenic.

Nous continuerons à adopter la formule $In^2Cl^3$, analogue à $Fe^2Cl^3$ : l'observation de V. et C. Meyer ajoute un fait de plus à ces cas déjà si nombreux, qui montrent le désaccord des conséquences de la loi des chaleurs spécifiques solides, avec celles que l'on peut déduire de la loi d'Avogadro.

On prendra donc pour équivalent de l'indium :

$$In = 56,7.$$

## OXYDES D'INDIUM

L'indium donne un oxyde parfaitement défini : $In^2O^3$.

Il semble aussi donner un sous-oxyde, qui correspond sans doute à la formule $In^2O$.

### OXYDE D'INDIUM

$$In^2O^3 = 137,4.$$
$$In^2O^3 = 274,8.$$

*Préparation.* — 1° On le prépare le plus souvent en calcinant doucement de l'oxyde d'indium hydraté, qui provient de la précipitation d'un sel par l'ammoniaque.

L'aspect et la forme de l'oxyde obtenu dépendent beaucoup de l'hydrate employé ; selon que ce dernier a été préparé à froid, ou à l'ébullition, l'oxyde anhydre est dur et corné, ou bien au contraire doux au toucher, facile à pulvériser (Winkler).

2° On l'obtient aussi en chauffant au rouge le carbonate ou le nitrate.

3° On pourrait préparer l'oxyde en chauffant au rouge vif le métal fondu ; celui-ci brûle avec une flamme violette, en donnant des fumées épaisses d'oxyde brun, qui se dépose en couche jaune à froid, tout auprès du métal brûlé, au lieu de s'envoler de tous côtés comme l'oxyde de zinc.

4° Le sous-oxyde chauffé au contact de l'air brûle comme de l'amadou, en se transformant en oxyde.

*Propriétés.* — L'oxyde anhydre d'indium est un solide brun rougeâtre à chaud, jaune-paille à froid. La présence de quelques traces de fer lui communique une couleur beaucoup plus foncée. Sans doute l'oxyde rigoureusement pur serait tout à fait blanc, et en effet Winkler en a obtenu de tel.

Il est infusible et tout à fait fixe (Winkler).

Il se dissout lentement dans les acides froids ; à chaud, la dissolution s'opère avec rapidité.

Sa chaleur de formation a été déterminée par M. Ditte (*Comptes rendus*, LXXII, 858), qui a mesuré successivement la chaleur de dissolution du métal et de l'oxyde dans l'acide sulfurique étendu.

Pour $37^{gr},8$ d'indium dissous, c'est-à-dire dans la fixation de $SO^4$, il y a $52^{cal},47$ dégagées.

Pour $45^{gr},8$ d'oxyde anhydre dissous, c'est-à-dire dans la fixation de $SO^3$, il y a $12^{cal},0$.

On en conclut que la fixation de 8 d'oxygène sur $37^{gr},8$ de métal dégage $52^{cal},47$, moins $12^{cal},0$, c'est-à-dire $40^{cal},47$.

Ce nombre, qui est supérieur à la chaleur d'oxydation du cadmium, doit être

trop fort (1). Les analogies chimiques permettent de croire qu'il sera abaissé au-dessous de celui du cadmium et de celui de la combustion de l'hydrogène.

L'oxyde d'indium est réduit avec facilité par le sodium à une température peu élevée.

Le charbon exige pour la réduction une température plus haute.

L'hydrogène réduit aussi avec facilité l'oxyde, et cette réduction donne lieu à quelques remarques dignes d'intérêt (Winkler).

L'oxyde étant placé dans un bain de paraffine dont la température est bien connue, on le soumet à un courant d'hydrogène pur et sec. Vers 190 à 200 degrés, la réduction commence, il se dégage un peu d'eau, la matière prend une coloration verdâtre ou bleuâtre; elle a perdu à ce moment 2,54 d'oxygène pour 100.

Perte calculée pour la formule $In^7O^9 = 2,50$ pour 100.

Si l'on élève la température vers 230 degrés, la couleur change, devient grise, et la perte de poids totale est alors de 3,38 pour 100; calculée pour $In^5O^6$, elle serait 3,49.

Si l'on chauffe à 300 degrés, la substance est devenue noire, et cesse de dégager de l'eau; ce temps d'arrêt paraît se rapporter à la formation de l'oxyde InO.

Si l'on continue à chauffer plus fort, le dégagement d'eau recommence, et la réduction est totale. L'hydrogène qui sort de l'appareil brûle avec une flamme violette toute spéciale.

*Composition.* — Analyses de Reich et Richter (A) et de Winkler (B):

| | | Calculé. | (A) | (B) |
|---|---|---|---|---|
| $In^2$.......... | = 113,4 | 82,53 | 82,25 | 82,56 |
| $O^3$.......... | = 24 | 17,46 | 17,75 | 17,44 |
| $In^2O^3$........ | = 137,4 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

OXYDE HYDRATÉ ($In^2O^3,3HO = 164,4$)

*Préparation.* — On le prépare en traitant par l'ammoniaque la solution d'un sel d'indium.

Il se forme dans les liqueurs froides, à l'état de précipité blanc, volumineux et gélatineux, qui ressemble à l'alumine, et qui donne, comme celle-ci, par la dessiccation à l'air, un hydrate corné blanc, translucide.

Cet hydrate chauffé au rouge devient anhydre et fournit un oxyde dur, jaune clair, quelquefois très blanc.

Si la précipitation est opérée dans des liqueurs chaudes et si le précipité une fois formé est mis à bouillir avec le liquide, l'hydrate s'agglomère, devient grenu et lourd. Il se dépose vite, et on peut le laver avec facilité. Séché à l'air,

(1) M. Ditte trouvait un nombre moins considérable : + 37^cal^,5, mais en partant de l'équivalent 35,9 au lieu de 37,8.

il donne des fragments très friables, qui, chauffés au rouge, produisent un oxyde jaunâtre, opaque, doux au toucher.

*Propriétés et composition.* — L'hydrate d'oxyde d'indium précipité est absolument insoluble dans l'ammoniaque. Il se dissout au contraire dans la potasse ou la soude, en donnant une liqueur qui ne tarde pas à se troubler.

Il est tout à fait insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque bouillant.

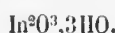
Séché à l'air, il retient 19,08 d'eau pour 100 ; sa formule est alors :



$$5In^2O^3,18HO.$$

(Winkler a trouvé 19,06.)

Séché à 100 degrés, il ne conserve plus que 16,47 d'eau pour 100, sa formule étant :

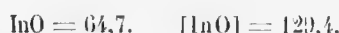


$$In^2O^3,3HO.$$

(Winkler a obtenu 16,07.)

Chauffé au rouge, il perd toute son eau.

## SOUS-OXYDE D'INDIUM



$$InO = 64,7. \qquad [InO] = 129,4.$$

*Préparation.* — Winkler l'a obtenu en chauffant à 300 degrés de l'oxyde $In^2O^3$, dans un courant d'hydrogène sec.

La formation de vapeur d'eau cesse, et on obtient une poudre noirâtre floconneuse de sous-oxyde.

C'est sans doute au sous-oxyde InO qu'il convient de rapporter les pellicules grises ou irisées qui se forment à la surface du métal fondu au-dessous du rouge sombre.

*Composition et propriétés.* — La composition du sous-oxyde paraît correspondre à la formule InO ; pourtant dans l'analyse suivante, due à Winkler, la concordance avec les nombres théoriques est très imparfaite :

| | | Calculé. | Winkler. |
|---|---|---|---|
| In........... | = 56,7 | 87,66 | 90,34 |
| O........... | = 8 | 12,34 | 9,66 |
| InO......... | = 64,7 | 100,00 | 100,00 |

L'analyse de Winkler répondrait à la formule $In^{30}O^{23}$ ; c'est sans doute InO, avec un excès de métal. Pourtant il a reconnu que le sous-oxyde, agité avec du mercure, ne lui cédait pas de métal.

Les oxydes intermédiaires qu'on obtient en calcinant progressivement dans l'hydrogène l'oxyde d'indium anhydre, doivent être considérés comme des mélanges variables d'oxyde et de sous-oxyde ; leurs propriétés sont d'ailleurs identiques à celles de celui-ci.

Légèrement chauffé, il brûle à l'air comme de l'amadou, sans flamme apparente, en transformant en oxyde $In^2O^3$ jaune.

L'acide azotique concentré attaque vivement le sous-oxyde ; il le transforme presque instantanément en nitrate, en dégageant du bioxyde d'azote.

Les acides étendus ne le dissolvent que lentement, à cause des bulles d'hydrogène adhérentes, qui forment une gaine protectrice en empêchant le contact.

## SULFURE D'INDIUM

$In^2S^3 = 161,4.$
$In^2S^2 = 322,8.$

*Préparation.* — 1° On peut l'obtenir en chauffant au rouge un mélange de soufre et d'indium métallique : la combinaison se fait avec dégagement de chaleur, et donne un sulfure brun amorphe.

2° L'oxyde anhydre $In^2O^3$ chauffé au rouge avec du soufre donne du sulfure brun (Winkler).

3° On mélange l'oxyde anhydre finement pulvérisé avec du soufre et du carbonate de soude anhydre, dans un creuset qu'on maintient pendant quelque temps au rouge, puis on laisse refroidir lentement. La masse fondue, reprise par l'eau chaude, fournit des écailles brillantes, d'un jaune légèrement verdâtre, un peu semblables à l'or mussif (Winkler).

4° On obtient un sulfure jaune ou brun en desséchant le sulfure hydraté, qui se dépose quand on traite par l'acide sulfhydrique un sel neutre d'indium.

*Propriétés et composition.* — Le sulfure anhydre d'indium se présente, soit comme une poudre amorphe, brune ou jaune, soit sous forme d'écailles brillantes jaune verdâtre.

Chauffé à l'abri de l'air, il ne fond pas et ne paraît pas se volatiliser d'une manière sensible; mais il change de couleur, comme l'oxyde, peut-être en donnant un composé moins sulfuré.

Calciné à l'air, il brûle et se transforme totalement en oxyde $In^2O^3$.

Il est tout à fait insoluble dans l'eau. Il paraît donner un sulfhydrate, et peut s'unir aux sulfures alcalins, ainsi qu'au sulfure d'argent, pour former des sulfosels (R. Schneider).

Sa composition est représentée par la formule $In^2S^3$. L'analyse suivante, due à Winkler, se rapporte au sulfure en écailles obtenu par voie sèche :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| $In^2$........ | = 113,4 | 70,26 | 70,55 |
| $S^3$......... | = 48,0 | 29,74 | 29,45 |
| $In^2S^3$....... | = 161,4 | 100,00 | 100,00 |

### SULFURE HYDRATÉ D'INDIUM

L'hydrogène sulfuré précipite totalement l'indium à l'état de sulfure hydraté jaune, des solutions neutres de ses sels. La précipitation est aussi complète dans les solutions faiblement acides, ou dans les liqueurs fortement acidulées par un acide minéral, mais suffisamment étendues (1).

Les solutions acétiques, même très acides, sont précipitées toujours complètement par l'acide sulfhydrique. Une solution minérale fortement acide, saturée d'hydrogène sulfuré, ne précipite pas de sulfure, si la dilution est faible; mais en ajoutant de l'eau à la liqueur, il se précipite du sulfure jaune.

Le sulfure hydraté se dissout en petite quantité dans le sulfhydrate d'ammoniaque porté à l'ébullition. Il se dissout bien dans les sulfures de potassium et de sodium, en donnant une solution incolore de sulfure double (Meyer).

La composition du sulfure précipité n'a pas été déterminée.

### SULFHYDRATE DE SULFURE D'INDIUM

*Préparation.* — 1° Si l'on ajoute à la solution neutre d'un sel d'indium du sulfhydrate d'ammoniaque ou du sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient un précipité blanc de sulfhydrate d'indium.

2° On peut l'obtenir en dissolvant à chaud dans le sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfure jaune d'indium; la liqueur refroidie dépose du sulfhydrate blanc.

3° On produit également ce corps en ajoutant à la dissolution d'un sel d'indium, du carbonate d'ammoniaque en excès, et saturant d'hydrogène sulfuré le liquide obtenu.

*Propriétés.* — C'est un précipité blanc volumineux qui, soumis à la dessiccation, perd de l'acide sulfhydrique et se transforme en sulfure jaune.

Les acides le transforment de la même manière; ils déterminent tout d'abord un dégagement d'hydrogène sulfuré; il reste du sulfure jaune, qui se dissout ensuite lui-même complètement dans l'excès d'acide employé.

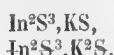
Il est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque incolore; il se dissout au contraire à chaud dans le sulfhydrate d'ammoniaque jaune, qui l'abandonne par refroidissement (Meyer).

Il ne se dissout pas dans le sulfhydrate de sulfure de potassium.

La composition du sulfhydrate de sulfure d'indium n'a pas été déterminée.

(1) 1 partie d'indium dissoute dans 30 parties d'acide chlorhydrique et additionnée d'au moins 2000 parties d'eau, est complètement précipitée par l'hydrogène sulfuré (Winkler).

### SULFURE DOUBLE D'INDIUM ET DE POTASSIUM



$In^2S^3,KS,$
$In^2S^3,K^2S.$

*Préparation.* — R. Schneider l'a obtenu en fondant ensemble 1 partie d'oxyde d'indium, 6 parties de soufre et 1 partie de potasse, puis reprenant par l'eau la masse obtenue. (*Journal für praktische Chemie* [2], IX, 209.)

*Propriétés.* — Ce sont des lamelles quadratiques brillantes, rouge hyacinthe, groupées en feuilles de fougère.

L'eau ne les dissout pas. Le sulfure de potassium les dissout probablement.

Chauffées au rouge dans un courant d'hydrogène, elles demeurent inaltérées.

Si l'on verse sur ces lamelles une dissolution d'azotate d'argent, elles changent peu à peu de couleur, et deviennent noires en conservant la même forme; cette sorte de pseudomorphose fournit un sulfure double d'argent et d'indium $AgS,In^2S^3$, également insoluble.

La composition du sulfure double est représentée par la formule :



$In^2S^3,KS.$

### SULFURE DOUBLE D'INDIUM ET DE SODIUM

En opérant avec la soude comme avec la potasse, on obtient une masse fondue, qui, traitée par l'eau, fournit une solution brune, qui ne tarde pas à déposer des flocons jaunâtres, dont la composition répond à la formule :



$In^2S^3,NaS,2HO.$

Si on déshydrate par la chaleur, on a des fragments bruns qui paraissent être le composé anhydre $In^2S^3,NaS$.

L'hydrate, traité par les acides, est attaqué en donnant de l'acide sulfhydrique, et tout d'abord du sulfure jaune d'indium.

### CHLORURE D'INDIUM



$In^2Cl^3 = 219,9 = 4$ vol.
$In^2Cl^6 = 439,8 = 8$ vol.

*Préparation.* — 1° On chauffe l'indium métallique dans un courant de chlore, à la température du rouge sombre. Au-dessous du rouge, il se forme une masse brune fondue, qui est peut-être un sous-chlorure InCl analogue au sous-oxyde : ce corps brun ne tarde pas à brûler dans le chlore, avec une

lumière vert jaunâtre, et il se dégage une fumée blanche de chlorure, qui vient se déposer dans le tube, non loin de la partie chauffée (Winkler).

2° On obtient aussi du chlorure en dirigeant un courant de chlore sur l'oxyde chauffé au rouge, ou mieux sur un mélange, porté au rouge sombre, d'oxyde et de charbon (Reich et Richter).

*Propriétés.* — Le chlorure d'indium est obtenu par les méthodes qui précèdent, en feuillets cristallins délicats, brillants, doux au toucher comme le talc. Une trace de fer les colore en jaune (Winkler).

Chauffé il ne fond pas, mais au rouge il se sublime avec facilité.

A 530 degrés, cette volatilisation est encore très lente (1), d'après V. et C. Meyer : ce n'est qu'au rouge vif que la vapeur de chlorure se produit abondamment et se prête à une mesure de densité.

Sa densité de vapeur, mesurée dans ces conditions par V. et C Meyer (*Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1879, 609), a été trouvée de 7,87.

Calculée en admettant que $In^2Cl^3 = 219,9$ occupent 4 volumes, elle serait de 7,60.

$In^2Cl^3 = 219,9$ occupent donc 4 volumes à l'état gazeux : c'est là un résultat inattendu, car $Fe^2Cl^3$,$Al^2Cl^3$, chlorures analogues, n'occupent que 2 volumes.

Nous avons dit plus haut (*Équivalent de l'indium*) comment Victor et Carl Meyer avaient interprété ces conclusions.

Cette anomalie ne pourrait d'ailleurs être expliquée par l'hypothèse que le chlorure d'indium n'existe plus à l'état de vapeur, mais se trouve décomposé en chlore et en sous-chlorure. La beauté des cristaux sublimés, et surtout l'impossibilité d'obtenir réellement un sous-chlorure, ne permettent pas de croire à cette destruction du chlorure.

Le chlorure d'indium est déliquescent ; il se dissout dans l'eau avec un vif dégagement de chaleur en produisant le bruit du fer rouge.

La solution aqueuse cristallise difficilement par évaporation, cependant Winkler a réussi à l'évaporer sur le bain-marie sans décomposition. Si on évapore sans précautions, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et un oxychlorure blanc pulvérulent se dépose (Reich et Richter).

C'est peut-être ce même oxychlorure blanc qui reste au fond du vase quand on sublime, au contact de l'air, du chlorure d'indium (Winkler).

Le sodium réduit le chlorure d'indium : cette réduction s'opère avec violence, d'après Winkler, qui rapporte que le creuset où il l'a tentée a volé en éclats.

Le chlorure d'indium donne des combinaisons cristallisées avec le chlorure de potassium, le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorure de lithium, le chlorure de platine.

Le chlorure double de platine et d'indium est en prismes clinorhombiques, jaunes, très déliquescents, qui contiennent :



$$In^2Cl^3,5PtCl^2,36HO \quad \text{(Nilson).}$$

(1) Dans la vapeur de pentasulfure de phosphore bouillant.

*Composition.* — Le chlorure d'indium est représenté par la formule $In^2Cl^3$ ; l'analyse qui suit est due à V. et C. Meyer :

| | | Calculé. | V. et C. Meyer. |
|---|---|---|---|
| $In^2$......... | = 113,4 | 51,57 | 51,77 |
| $Cl^3$......... | = 106,5 | 48,43 | 48,25 |
| $In^2Cl^3$...... | = 219,9 | 108,00 | 00,02 |

CHLORURE DOUBLE D'INDIUM ET DE POTASSIUM


$In^2Cl^3,3KCl,3HO$.

*Préparation.* — On évapore le mélange des dissolutions d'un équivalent de chlorure d'indium et de trois équivalents de chlorure de potassium : la liqueur, évaporée à chaud, abandonne d'abord des cubes de chlorure de potassium, ensuite de petites lames minces orthorhombiques, qui remplissent l'eau mère d'une sorte de bouillie qu'on abandonne à elle-même pendant un jour ou deux. Au bout de ce temps, elle s'est transformée en cristaux bien formés, isolés nettement dans un liquide limpide.

*Propriétés.* — Les cristaux sont des prismes octogones qui paraissent appartenir au système quadratique.

Ils présentent, outre la zone prismatique $m$ et $h^1$, la base $p$, et aussi des facettes très brillantes octaédriques $a^1$ ; d'après les mesures de Groth, le rapport des axes est :

$$b : h = 0,8196.$$

Il a trouvé :

$$p : a^1 = 130°,47'.$$

Les bases $b$ n'ont pas d'éclat.

Ces cristaux sont blancs, translucides, très solubles dans l'eau.

Pendant la cristallisation ils retiennent toujours du chlorure de potassium (Meyer).

La composition de ce chlorure double paraît exprimée par la formule :


$In^2Cl^3,3KCl,3HO$.

Les analyses publiées par Meyer présentent peu de concordance.

CHLORURE DOUBLE D'INDIUM ET DE LITHIUM

Meyer l'a obtenu comme celui de potassium.

Ce sont des aiguilles, groupées en touffes radiées, très solubles et déliquescentes.

Leur composition paraît semblable et doit être .


$In^2Cl^3,3LiCl,3HO.$

### CHLORURE DOUBLE D'INDIUM ET D'AMMONIUM


$In^2Cl^3,2AzH^4Cl,2HO.$

*Préparation.* — Meyer l'a préparé en dissolvant dans l'acide chlorhydrique un équivalent d'oxyde d'indium et trois équivalents de chlorhydrate d'ammoniaque.

On chauffe pour l'évaporer la solution acide, qui fournit ensuite, par refroidissement, de petits cristaux incolores et très brillants. On les purifie par une nouvelle cristallisation.

*Propriétés et composition.* — Ce sont de petits cristaux hyalins, très solubles dans l'eau, mais non déliquescents.

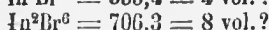
Leur composition a été déterminée par Meyer, elle répond à la formule :


$In^2Cl^3,2AzH^4Cl,2HO.$

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| $2AzH^4$.............. | = 36 | 10,44 | » |
| 2In................ | = 113,4 | 32,88 | 33,39 |
| 5Cl................ | = 177,5 | 51,46 | 51,65 |
| 2HO................ | = 18 | 5,22 | » |
| $2AzH^4Cl,In^2Cl^3,2HO$. . | = 344,9 | 100,00 | » |

### BROMURE D'INDIUM


$In^2Br^3 = 353,4 = 4$ vol. ?


$In^2Br^6 = 706,3 = 8$ vol. ?

On obtient le bromure d'indium en faisant passer, sur ce métal légèrement chauffé, un courant d'acide carbonique chargé de vapeurs de brome.

Le bromure se sublime en feuillets cristallins, blancs, assez volatils, très solubles, tout à fait semblables au chlorure.

Si on chauffe l'oxyde d'indium dans la vapeur de brome, il paraît se produire non pas ce bromure, mais un oxybromure blanc, amorphe et non volatil, insoluble, et qui ne semble pas attaqué par les acides, ni par les alcalis, même bouillants (Meyer).

Le bromure d'indium n'a pas été bien étudié.

### IODURE D'INDIUM

$In^2Io^3 = 494,4 = 4$ vol. ?
$In^2Io^6 = 988,8 = 8$ vol. ?

*Préparation.* — Meyer l'a préparé en chauffant légèrement un mélange d'iode et d'indium métallique ; les deux corps se combinent avec un vif dégagement de chaleur, en donnant une masse jaune.

*Propriétés et composition.* — L'iodure d'indium est un solide jaune, très hygrométrique.

Si on le chauffe, il fond d'abord en un liquide brun rougeâtre, qui cristallise par refroidissement. Il se volatilise difficilement ; pourtant Meyer est parvenu à le distiller sans décomposition dans un courant d'acide carbonique.

Sa composition est représentée par $In^2Io^3$ ; l'analyse suivante, due à Meyer se rapporte au corps distillé :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| $In^2$.......... | = 113,4 | 22,94 | 23,31 |
| $Io^3$.......... | = 381 | 77,06 | 76,42 |
| | 494,4 | 100,00 | 99,73 |

### CYANURE D'INDIUM

On l'obtient par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acétate d'indium.

Il forme des cyanures doubles avec les cyanures alcalins. Voyez article sur les *Cyanures.*

### HYDRURE D'INDIUM

L'existence d'un hydrure d'indium est fort douteuse. Quand on réduit par l'hydrogène l'oxyde anhydre d'indium, le gaz qui se dégage brûle avec une flamme violette très caractéristique.

Le gaz conserve cette propriété quand on le fait barboter à travers des acides étendus, et quand on le chauffe ; mais, si on en abandonne une éprouvette sur l'eau pendant plusieurs heures, il perd ce caractère, et on remarque qu'il s'est fait sur les parois du vase un dépôt de particules grisâtres très ténues (Winkler).

Avait-on un hydrure d'indium, ou simplement une sorte de brouillard métallique solide très ténu, entraîné mécaniquement par le gaz ? Les expériences qui suivent paraissent démontrer cette dernière interprétation. Quand on dissout ziudnc dans de l'acide sulfurique ou chlorhydrique contenant un sel d'indium,

l'hydrogène dégagé ne brûle pas avec flamme bleue. Il en est de même quand on dissout dans un acide, soit du zinc indifère, soit de l'indium métallique (Winkler).

### CARBONATE D'INDIUM

L'indium métallique abandonné dans un air humide chargé d'acide carbonique se recouvre peu à peu d'une couche blanche mince, sans doute formée par du carbonate hydraté ; cette formation est beaucoup plus lente que pour le zinc ou le cadmium.

Un sel soluble d'indium traité par un carbonate alcalin donne un précipité blanc, qui est un carbonate d'indium, sans doute hydraté.

Ce carbonate est cristallin. Il est tout à fait insoluble dans les carbonates de potasse et de soude; mais le carbonate d'ammoniaque le dissout. La liqueur obtenue, portée à l'ébullition, abandonne de nouveau le carbonate (Winkler).

Séché et chauffé au rouge, il fournit l'oxyde anhydre.

### SULFATES D'INDIUM

*Sulfate acide.* — L'indium se dissout lentement dans l'acide sulfurique étendu en dégageant de l'hydrogène, et donnant une solution acide de sulfate.

On peut obtenir aussi cette liqueur en dissolvant dans l'acide sulfurique étendu de l'oxyde anhydre ou hydraté. D'après les mesures de A. Ditte, cette dissolution dégage par équivalent d'oxyde $In^2O^3$ dissous, $36^{cal}$, soit $12^{cal} \times 3$.

Ce liquide acide évaporé à froid ou à chaud donne un épais sirop qui refuse ordinairement de cristalliser. Pourtant Reich et Reichter ont ainsi obtenu parfois des feuillets blancs, de composition inconnue.

Winkler a obtenu de petits cristaux blancs opaques, qui devaient être du sulfate acide, mais qu'il considéra comme du sulfate neutre. Ces cristaux, redissous dans l'eau, ne veulent plus s'y reformer.

Meyer a obtenu un jour une masse cristalline sèche très déliquescente, dont la composition était représentée par la formule :



$$In^2O^3,4SO^3,9HO \quad (1).$$

*Sulfate neutre anhydre.* — La solution acide sirupeuse précédemment décrite est évaporée à siccité et chauffée au rouge sombre, pour éliminer l'excès d'acide. Il reste une poudre blanche sèche, très soluble dans l'eau, très hygrométrique, qui est du sulfate neutre anhydre $In^2O^3,3SO^3$.

Ce sulfate dissous dans l'eau fournit un liquide qui évaporé donne une

(1) Teneur pour 100 en soufre : calculée, 16,94 ; trouvée, 16,81. Teneur en indium : calculée, 29,85 ; trouvée, 29,80.

masse gommeuse qui, séchée à 100 degrés, contient 23,69 d'eau pour 100, et qui paraît correspondre à la formule :



$$In^2O^3,3SO^3,9HO.$$

Eau calculée : 23,93 pour 100 (Winkler).

Cette matière, chauffée vers 250 à 300 degrés, perd l'eau qu'elle renferme, et gonfle beaucoup en donnant une sorte de mousse blanche très légère qui occupe un volume vingt fois plus grand. Cette laine est du sulfate d'indium neutre anhydre; l'analyse suivante, donnée par Winkler, montre que sa formule est bien $In^2O^3,3\,SO^3$.

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| $In^2O^3$....... | = 137,4 | 53,38 | 52,70 |
| $3\,SO^3$....... | = 120 | 46,62 | 47,30 |
| $In^2O^3,3\,SO^3$.. | = 257,4 | 100,00 | 100,00 |

Le sulfate neutre d'indium se combine aux sulfates alcalins, ainsi qu'au sulfate d'ammoniaque, pour donner des sels doubles qui peuvent cristalliser.

### SULFATE DOUBLE D'INDIUM ET DE POTASSIUM



$$In^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3 + 8HO.$$

Le mélange des solutions concentrées des deux sulfates fournit, quand on l'évapore, des cristaux mamelonnés, peu nets, que l'on peut purifier par nouvelle cristallisation (Meyer).

Leur composition, mal définie tout d'abord, a été indiquée par C. Rœssler (*Journal für praktische Chemie* [2], VII, 14). Elle est représentée par la formule :



$$In^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3 + 8HO.$$

Leur dissolution, portée à l'ébullition, se trouble et dépose un sulfate double basique :



$$2In^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3 + 6HO,$$

d'une constitution semblable à l'alunite.

### SULFATE DOUBLE D'INDIUM ET DE SODIUM



$$In^2O^3,3\,SO^3 + NaO,SO^3 + 8HO.$$

Il a été obtenu par Rœssler (*loc. cit.*), et ressemble beaucoup au sel de potasse.

De même, la solution donne par l'ébullition un sulfate double basique :



$$2In^2O^3,3SO^3 + NaO^3,SO + 6HO.$$

## SULFATE DOUBLE D'INDIUM ET D'AMMONIUM (*Alun ammoniacal d'indium*)



$$In^2O^3,3SO^3 + AzH^4O,SO^3 + 24HO.$$

Le mélange de sulfate d'indium et de sulfate d'ammoniaque donne par l'évaporation dans un endroit froid, des cristaux qui, séchés à l'air, contiennent 24 équivalents d'eau. Ce sont des octaèdres réguliers incolores et limpides, très solubles. Leur densité est 1,26. 1 partie d'eau à 16 degrés en dissout deux fois son poids; à 30 degrés, quatre fois; à 36 degrés, elle le dissout en toutes proportions car le sel fond dans son eau de cristallisation en une sorte de bouillie cristalline, qui renferme des cristaux microscopiques orthorhombiques formés sans doute par un sel moins hydraté. La solution dépose à l'ébullition un sulfate double basique $2In^2O^3,3SO^3+AzH^4O,SO^3+6HO$. La composition et la forme octaédrique de ce sel montrent que c'est un véritable alun, dont l'existence est une excellente preuve de l'analogie chimique de l'indium et de l'aluminium. Si la cristallisation a lieu à 36 degrés, les cristaux obtenus n'ont que 8HO (Rœssler, *loc. cit.*).

## SULFITE D'INDIUM (*basique*)



$$2In^2O^3,3SO^2,8HO.$$

C. Bayer l'a obtenu en faisant bouillir la solution d'un sel d'indium, avec un excès de bisulfite de soude (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, CLVIII, 372). Il se précipite un sulfite basique insoluble : la précipitation est complète quand il ne se dégage plus d'acide sulfureux.

C'est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions de gaz sulfureux; la liqueur obtenue, portée à l'ébullition, perd le gaz qui s'y trouvait dissous, et le sulfite se dépose à l'état de pureté en cristaux un peu plus volumineux. Sa composition est représentée par la formule :



$$2In^2O^3,3SO^2,8HO.$$

Chauffé à 100 degrés, il perd 3 équiv. d'eau; à 260 degrés, toute l'eau est chassée, le sel demeure anhydre et non décomposé; mais à 280 degrés, il se détruit et donne de l'oxyde d'indium mélangé d'un peu de sous-oxyde ou de métal.

L'insolubilité du sulfite basique d'indium permet de l'appliquer utilement, soit à la séparation de ce métal d'avec le fer, soit au dosage quantitatif de l'indium.

### AZOTATE D'INDIUM



$In^2O^3,3\,AzO^5,9\,HO$.

L'acide azotique dissout très bien l'indium ou l'oxyde d'indium ; la solution acide d'azotate d'indium, qui est ainsi obtenue, convient très bien pour obtenir ce sel, qui, par l'évaporation de la liqueur, cristallise en longues aiguilles radiées, incolores, déliquescentes, très solubles dans l'eau. On les sèche dans une cloche au-dessus d'acide sulfurique concentré.

Leur composition est :

$In^2O^3,3\,AzO^5,9\,HO$ (Analyse de Winkler).

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| $In^2O^3$ ...... | = 137,4 | 36,12 | 36,80 |
| $3\,AzO^5$ ...... | = 162,0 | 42,59 | 43,40 |
| $9\,HO$ ........ | 81,0 | 21,29 | 19,80 |
| Sel......... | = 380,4 | 100,00 | 100,00 |

Chauffés à 100 degrés, ces cristaux s'effleurissent en perdant 6 équivalents d'eau : la matière qui reste, est alors :



$In^2O^3,3\,AzO^5,3\,HO$ (Winkler).

Si on la chauffe davantage, il se dégage de l'eau en même que des vapeurs nitreuses ; il reste un azotate basique.

Enfin au rouge sombre la décomposition est totale : on a de l'oxyde anhydre jaune pur.

La solution de l'azotate, non acidulée, cristallise difficilement ; soumise à l'évaporation, et amenée à la consistance sirupeuse, elle donne quelques lamelles minces, très déliquescentes, également très solubles dans l'alcool

### PHOSPHATE D'INDIUM

Les dissolutions d'indium donnent par l'addition d'une liqueur de phosphate de soude ($2\,NaO,HO,PhO^5$), un précipité blanc volumineux de phosphate d'indium. Il est soluble dans la potasse ; sa composition n'est pas connue.

### SELS D'INDIUM EN GÉNÉRAL

Les sels d'indium sont le plus souvent solubles dans l'eau ; le carbonate, le phosphate, le sulfite, le sulfure, les oxydes, sont insolubles, ainsi que certains sels basiques moins importants. La plupart cristallisent difficilement, surtout

dans les liqueurs neutres, et ils fournissent rarement de beaux cristaux (sauf l'acétate, qui cristallise aisément et très bien dans les liqueurs acétiques).

Ils sont incolores, si les acides le sont; ils ont un goût métallique désagréable.

*Réactions des sels dissous.* — Le *zinc* et le *cadmium* précipitent l'indium métallique en lamelles blanches très brillantes.

L'*acide sulfhydrique* ne donne aucun précipité dans une liqueur fortement acidulée par un acide minéral puissant; mais la dilution du liquide fait apparaître du sulfure gélatineux d'un beau jaune.

Il précipite totalement l'indium à l'état de sulfure jaune, dans les liqueurs acétiques, ou en général dans les liqueurs maintenues neutres, ou même dans des liqueurs quelconques étendues de beaucoup d'eau. Ce sulfure jaune est insoluble à froid dans le sulfhydrate d'ammoniaque; il est un peu soluble à chaud, et se sépare ensuite par le refroidissement sous forme de sulfhydrate blanc.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* incolore ou jaune donne dans les sels d'indium un précipité volumineux blanc de sulfhydrate, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque incolore chaud ou froid.

Le sulfhydrate blanc d'indium se dissout au contraire à chaud dans le sulfhydrate d'ammoniaque jaune, et s'en sépare au refroidissement. Il devient jaune, c'est-à-dire se transforme en sulfure d'indium, par l'action de l'acide acétique.

La *potasse* ou la *soude* précipitent de l'hydrate d'oxyde d'indium blanc, volumineux, qui se redissout dans un excès de réactif, en une liqueur d'abord limpide, qui ne tarde pas à se troubler (Winkler).

L'acide tartrique empêche cette précipitation.

L'ébullition de la solution potassique d'oxyde précipite de nouveau complètement l'hydrate.

D'après Meyer, en présence de chlorhydrate d'ammoniaque, la redissolution du précipité serait très incomplète.

L'*ammoniaque* précipite totalement l'indium à l'état d'oxyde hydraté blanc, complètement insoluble dans un excès: la présence d'acide acétique ou tartrique empêche cette précipitation.

Les *carbonates de potasse* ou de *soude* donnent un précipité blanc de carbonate d'indium, blanc, gélatineux, insoluble dans un excès de réactif.

Le *carbonate d'ammoniaque* donne un précipité de carbonate soluble dans un excès, mais qui se dépose totalement par ébullition de la liqueur.

Le *bicarbonate de soude* se comporte comme le carbonate, mais la précipitation est accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique (Winkler).

Le *carbonate de baryte,* mis en digestion, même à froid, avec les sels d'indium, précipite tout le métal à l'état de sel basique. Le zinc, le protoxyde de fer n'étant dans ces conditions nullement précipités, cette réaction constitue un mode avantageux de séparation.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc volumineux soluble dans la potasse.

L'*acide oxalique* et les *oxalates alcalins* donnent, dans les liqueurs concentrées neutres, un précipité d'oxalate d'indium, cristallin et dense ; la précipitation est d'ailleurs incomplète (Winkler).

Le *formiate de soude* et le *succinate de soude* donnent un précipité dans les dissolutions neutres d'indium.

L'*acétate de soude* précipite complètement les solutions neutres, surtout bouillantes, à l'état de sel basique.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc de ferrocyanure d'indium.

Le *chromate neutre de potasse* donne, dans les liqueurs neutres, un précipité jaune, soluble dans l'acide acétique.

L'*hyposulfite de soude* précipite des solutions neutres bouillantes un mélange de sulfite et de soufre ; une ébullition prolongée transforme le sulfite en sulfate basique.

Dans les solutions acides il se précipite un peu de sulfure jaune d'indium, mais la majeure partie du métal demeure dissoute.

Dans les solutions acétiques, l'indium est totalement précipité à l'état de sulfate basique (Winkler, *Journal für praktische Chemie,* XCV, 415).

Le *bisulfite de soude* donne à l'ébullition un précipité cristallin de sulfite basique d'indium, facile à laver, soluble dans les solutions d'acide sulfureux : cette réaction est totale (Bayer).

L'*acide cyanhydrique* ne donne pas de précipité dans les solutions acétiques d'indium ; cette propriété permet de le distinguer du zinc et du cadmium.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité blanc volumineux de cyanure d'indium, qui se dissout très facilement dans un excès du réactif. Cette solution, étendue de beaucoup d'eau, se détruit d'elle-même au bout de quelque temps, et promptement à l'ébullition : il se dépose de l'oxyde hydraté.

Ces circonstances ont été utilisées pour la séparation de l'indium et du fer.

Le *bichromate de potasse,* le *ferricyanure de potassium,* le *sulfocyanure,* l'*acide tannique* sont sans action apparente sur les sels d'indium.

*Essai par voie sèche des composés d'indium.* — Les composés d'indium, chauffés au chalumeau sur le charbon avec du carbonate de soude, colorent la flamme en bleu violacé et donnent un globule métallique blanc, brillant et mou, d'indium; celui-ci, chauffé au feu d'oxydation, donne une auréole brune à chaud, jaune clair à froid, qui ne disparaît que très difficilement. Elle ne donne aucune coloration caractéristique quand on la chauffe avec du nitrate de cobalt.

Une parcelle portée à l'extrémité d'un fil d'amiante dans la partie réductrice d'un bec de Bunsen, donne un enduit noir avec auréole brune, sur une capsule de porcelaine maintenue froide dans la flamme un peu au-dessus de la substance; cet enduit se dissout dans l'acide azotique étendu.

Avec le borax on obtient un émail grisâtre; de même avec le sel de phosphore, qui donne une perle grise.

*Spectre de l'indium.* — L'indium ou ses composés, introduits dans une flamme non éclairante, lui communiquent une couleur bleu violacé caractéristique.

Examinée au spectroscope, elle fournit deux raies très brillantes qui définissent l'indium et suffisent pour indiquer sa présence : c'est leur apparition inattendue qui fit découvrir l'indium par Reich et Richter.

La plus forte est bleu-indigo et correspond à une longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},453$.

La deuxième est violette et correspond à $\lambda = 0^{\mu},410$.

L'étincelle électrique donne exactement les mêmes raies quand elle éclate entre deux pointes d'indium, ou deux pointes de platine mouillées par un sel d'indium.

D'après Schrötter et Kachler, les deux raies de l'indium ne correspondent à aucune raie sombre du spectre solaire; l'indium n'existerait pas dans le soleil.

Winkler et Wunder ont trouvé deux autres raies bleues beaucoup moins intenses.

Le spectre de l'indium est la méthode la plus sensible pour indiquer dans un minerai la présence de ce métal. Hoppe-Seyler a donné pour cet essai quelques indications pratiques (*Ann. der Chemie und Pharm.*, CXL, 247). Il fait bouillir avec de l'eau régale 1 gramme de minerai finement pulvérisé : la liqueur, neutralisée par le carbonate de soude et filtrée, est additionnée d'acétate de soude, puis précipitée par l'hydrogène sulfuré; le sulfure, composé principalement de sulfure de zinc, est redissous dans l'acide chlorhydrique étendu, puis précipité de nouveau; c'est dans le sulfure obtenu qu'on cherchera l'indium par le spectroscope. Le sulfure, soit placé directement dans la flamme, soit préalablement humecté d'acide chlorhydrique, est la combinaison qui donne les meilleurs résultats.

*Dosage et séparation de l'indium.* — Les principes sur lesquels repose la séparation de l'indium ont été exposés en même temps que les procédés d'extraction de ce métal; nous les rappellerons en peu de mots, en indiquant quelles séparations sont effectuées par les réactifs parmi les métaux qui accompagnent d'ordinaire l'indium.

Le *zinc* métallique précipite à la fois indium, thallium, cuivre, plomb, cadmium, sépare du zinc.

L'*ammoniaque* en excès précipite complètement l'indium et le sesquioxyde de fer; elle précipite du thallium, elle sépare du zinc, du cadmium, du cuivre, du plomb.

L'*acide sulfhydrique*, en solution acide, précipite le plomb, le cuivre, le cadmium, l'arsenic; en solution neutre ou acétique, précipite complètement le zinc et l'indium, et aussi du thallium et du fer.

Le *carbonate de baryte* précipite complètement l'indium et le sesquioxyde de fer; il sépare du zinc et du fer au minimum.

Le *bisulfite de soude*, versé dans les liqueurs bouillantes, précipite cmoplètement l'indium, sépare du fer.

Le dosage de l'indium peut être effectué par l'une quelconque des méthodes précédentes, qui séparent complètement ce métal.

On peut opérer comme il suit (Meyer) :

La solution d'indium est additionnée d'un excès d'ammoniaque; l'hydrate est recueilli, transformé en nitrate, évaporé et calciné au rouge; on pèse l'oxyde anhydre formé.

La grande insolubilité du sulfite basique d'indium permet de s'en servir pour doser commodément ce métal en présence du fer (Bayer).

## BIBLIOGRAPHIE

C. Bayer. — Sulfite d'indium; extraction du métal et dosage. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CLVIII, 372; *Bull. de la Soc. Chim.* [2], XVI, 88.

Böttger. — Extraction de l'indium. *Polytechnische Notizblatt*, 1869, p. 161; *Bull. de la Soc. Chim.*, XII, 450.

— Traitement des fumées des fours à zinc. *Journal für praktische Chemie*, XCVIII, 26.

Bunsen. — Chaleur spécifique de l'indium. Equivalent. *Pogg. Ann.*, CXLI, 1 et 28.

— Essai au chalumeau. *Jahresberichte*, 1866, 780.

Claydon et Haycock. — Spectre de l'indium. *Philosophical Magazine* [2], II, 387.

A. Ditte. — Chaleur de formation de l'oxyde et du sulfate d'indium. *Comptes rendus*, LXXII, 858.

Th. Ehrard. — Propriétés électriques de l'indium. *Pogg. Annal.* [2], XIV, 504; *Journal de physique* [2], I, 432.

Fizeau. — Dilatation linéaire de l'indium. *Comptes rendus*, LXVIII, 1125.

Flight. — État naturel de l'indium. *Nature.*

Hoppe-Seyler. — État naturel, spectre de l'indium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXL, 247; *Bull. de la Soc. Chim.* [2], VII, 395.

Kachler. — État naturel de l'indium. *Wien. Akademie Anz.*, 1865, p. 192.

Lecoq de Boisbaudran. — Spectre de l'indium. *Spectres lumineux*, p. 141.

R. E. Meyer. — Extraction de l'indium. Sels. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CL, 429; *Zeitschrift für Chemie*, IV, p. 150 et 429; *Jahresberichte*, 1868, 241; *Bull. de la Soc. Chim.* [2], X, 18 et 360, XII, p. 232.

V. et C. Meyer. — Densité de vapeur du chlorure d'indium. Poids atomique. *Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1879, 609.

Muller. — Spectre de l'indium. *Pogg. Ann.*, CXXIV, 637.

Nilson. — Chlorures doubles d'indium et de platine. *Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1876, 1142.

Reich et Richter. — Extraction de l'indium, propriétés, chlorure, spectre. *Journ. für prakt. Chemie*, LXXXIX, 441 ; XC, 175 ; XCII, 480 ; *Répert. de chimie*, V, 604.

Richter. — Extraction de l'indium. *Comptes rendus*, LXIV, 827.

Rœssler. — Sulfates doubles d'indium et de potassium ou de sodium. Alun ammoniacal d'indium. *Journal für praktische Chemie* [2], VII, 13 ; *Bull. de la Soc. Chim.* [2], XX, 170.

Schneider. — Sulfosels alcalins d'indium. *Journal für praktische Chemie* [2], IX, 209 ; *Bull. de la Soc. chim.* [2], XXII, 158.

Schrötter. — Propriétés. Volatilisation. *Wien. Akad. Anz*, 1867 ; *Journal für praktische Chemie*, XCV, 412.

— Spectre de l'indium. *Wien. Akad. Anz.*, 1865, p. 139 et 192 ; *Journat für prakt. Chemie*, XCV, 441.

Stolba. — Traitement des blendes indifères. *Chemisches Centralblatt*, 1870, 758 ; *Dinglers polytechniches Journat*, CXCVIII, 223.

Strenc. — État naturel. *Berg und Hüttenmännische Zeitung*, 1865.

Weselsky. — Traitement des blendes indifères. *Journal für praktische Chemie*, XCIV, 443.

Winkler. — Extraction, propriétés, équivalents, principaux composés de l'indium. *Journal für praktische Chemie*, XCIV, 1 ; XCV, 414 ; XCVIII, 344 ; CII, 273 ; *Annales de chimie et de physique* [4], XIII, 490.

Winkler et Wunder. — Spectre de l'indium. *Journal für praklische Chemie*, CII, 282.

# TABLE DES MATIÈRES

C

D



E



F

P



S

Bourloton. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.